

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 107.268

N° 1.523.820

SERVICE

Classification internationale : C 08 f // C 09 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Nouveaux polymères colorants et matières premières de la préparation de colorants.
Société dite : DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD résidant
au Japon.

Demandé le 22 mai 1967, à 15h 44^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 25 mars 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 18 du 3 mai 1968.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 24 mai 1966, sous le n° 552.418,
aux noms de MM. Shojiro HORIGUCHI et Michiei NAKAMURA.)



La présente invention se rapporte à des polymères constituant des matières premières de la préparation de colorants et à des polymères colorés. De manière plus précise, elle concerne de nouveaux polymères liés avec des copulants et de nouveaux polymères liés avec des chromogènes, un procédé de préparation de ces polymères et un procédé pour colorer des articles variés à l'aide de ces polymères.

Dans le procédé couramment utilisé pour la préparation d'agents colorants du type pigmentaire et par exemple dans la préparation des types variés de peintures, d'encre d'imprimerie, d'encre pour stylographe à bille, de matières colorantes pour matières plastiques, etc., on mélange le pigment sec avec des solvants, des vernis ou des plastifiants et d'autres liants similaires et on disperse mécaniquement le mélange dans un milieu approprié à l'aide d'appareillages variés de dispersion. Dans ce procédé, il s'est avéré très difficile de disperser à la dimension des particules du premier stade les particules de second stade formées lors d'une opération de filtration sous pression et les particules de troisième stade formées au cours d'une opération de séchage.

La demanderesse a maintenant réussi à préparer des polymères liés avec des chromogènes qui contiennent dans leur structure à la fois une partie chromogène et une partie polymère et qui présentent tous les avantages des pigments et colorants connus antérieurement mais aucun de leurs défauts. Parmi les chromogènes qu'on peut utiliser pour la partie chromogène de ces polymères liés avec des chromogènes, on a constaté que les composés homocycliques et hétérocycliques du type des phtalocyanines métalliques bleues et vertes, de l'indigo, du thioindigo, du pérylène, de la phtalopérinone, de la quina-ridone, de la carbazole dioxazine, etc., et des pigments azoïques de condensation présentaient un poids moléculaire élevé et ne possédaient pas

une bonne solubilité dans les solvants. On a donc trouvé plus avantageux de préparer un composé aminé contenant un groupe chromogène par introduction, selon une technique appropriée, du radical amino dans le chromogène destiné à former la partie chromogène, diazotation du composé aminé contenant ce chromogène, mélange du sel de diazonium obtenu avec des monomères polymérisables aptes à une polymérisation par addition et polymérisation de ces monomères, dans laquelle on utilise comme inducteur de polymérisation le sel de diazonium contenant le chromogène.

Lorsque les chromogènes utilisés sont des colorants non polaires à bas poids moléculaire solubles dans l'huile ou des colorants solubles à l'eau du groupe des chromogènes mentionnés ci-dessus, c'est-à-dire les phtalocyanines métalliques bleues et vertes, l'indigo, le thioindigo, le pérylène, la phtalopérinone, la quina-ridone, le carbazole dioxazine, les pigments azoïques de condensation et les chromogènes similaires, on a constaté qu'on obtenait de bons résultats en introduisant des radicaux fonctionnels polymérisables par addition dans les chromogènes et leurs dérivés pour la préparation du polymère lié avec un chromogène et en copolymérisant ensuite dans un solvant approprié le chromogène polymérisable par addition ainsi obtenu avec des monomères polymérisables par addition.

L'invention concerne donc entre autres un procédé pour préparer un polymère lié avec un chromogène qui présente une couleur agréable, une bonne transparence, une excellente solidité et qui est soluble ou dispersable en solution colloïdale avec des particules très petites.

Elle comprend également un procédé pour préparer un polymère lié avec un copulant soluble ou dispersable en solution colloïdale avec des particules très petites et qu'on copule directement avec des composés de diazonium appro-

priés avant ou après coloration d'articles variés, afin de former le polymère lié avec un chromogène décrit dans le paragraphe précédent.

L'invention comprend en outre un procédé pour préparer un agent colorant à l'aide du polymère lié avec un copulant et du polymère lié avec un chromogène.

Elle comprend également un procédé pour colorer des articles variés à l'aide de l'agent colorant défini dans le dernier paragraphe.

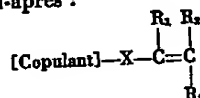
D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages sont atteints dans un procédé qui consiste d'abord à préparer un copulant polymérisable par addition par introduction d'un radical fonctionnel polymérisable par addition dans un copulant qui constitue un produit intermédiaire de la préparation du pigment azoïque ou du colorant azoïque destiné à être formé dans l'opération de copulation. Le copulant contenant le radical fonctionnel polymérisable par addition est mélangé avec un monomère approprié et polymérisable par addition, et ces deux constituants sont polymérisables en un copolymère dans lequel la partie copulant et la partie polymère sont liées chimiquement directement.

Comme le copulant constituant la partie copulant du polymère lié avec un copulant donne en solution alcaline un sel alcalin, par exemple un sel de sodium, qui présente une forte tendance hydrophile, le polymère lié avec un copulant est soluble ou dispersable à l'état colloïdal avec des particules colloïdales très petites.

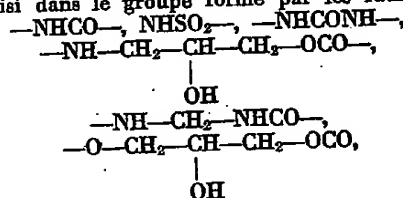
Ces caractéristiques du polymère lié avec un copulant sont exploitées avantageusement et il est tout à fait simple de copuler ce dernier polymère avec des composés de diazonium appropriés pour former un polymère lié avec un chromogène qui présente une couleur brillante et attrayante et qui est entièrement transparent. Pour la partie chromogène du polymère, on peut utiliser un chromogène du type pigment ou du type colorant selon le choix du composé de diazonium et on peut par conséquent obtenir facilement une gamme étendue de nuances variées allant du jaune verdâtre au noir, en passant par l'orangé, le rouge, le rose, le violet, le bleu et l'indigo.

Comme copulant utilisable pour la formation de la partie copulant du polymère, on peut utiliser une substance répondant à la formule de structure ci-après :

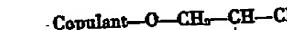
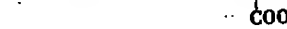
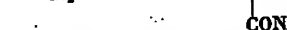
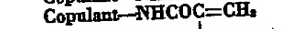
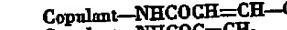
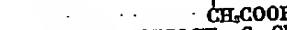
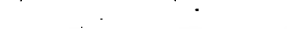
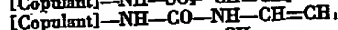
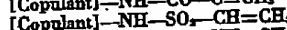
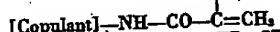
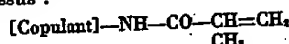


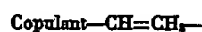
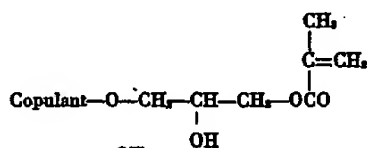
dans laquelle le radical désigné par le terme « copulant » est un radical susceptible de copuler avec un composé de diazonium comme décrit en détail ci-après, R_1 , R_2 et R_3 sont choisis dans

le groupe formé par les atomes d'hydrogène, les radicaux $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_3\text{H}_7$, $-\text{COOC}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$, etc., et X est un radical servant à la liaison et de préférence choisi dans le groupe formé par les radicaux

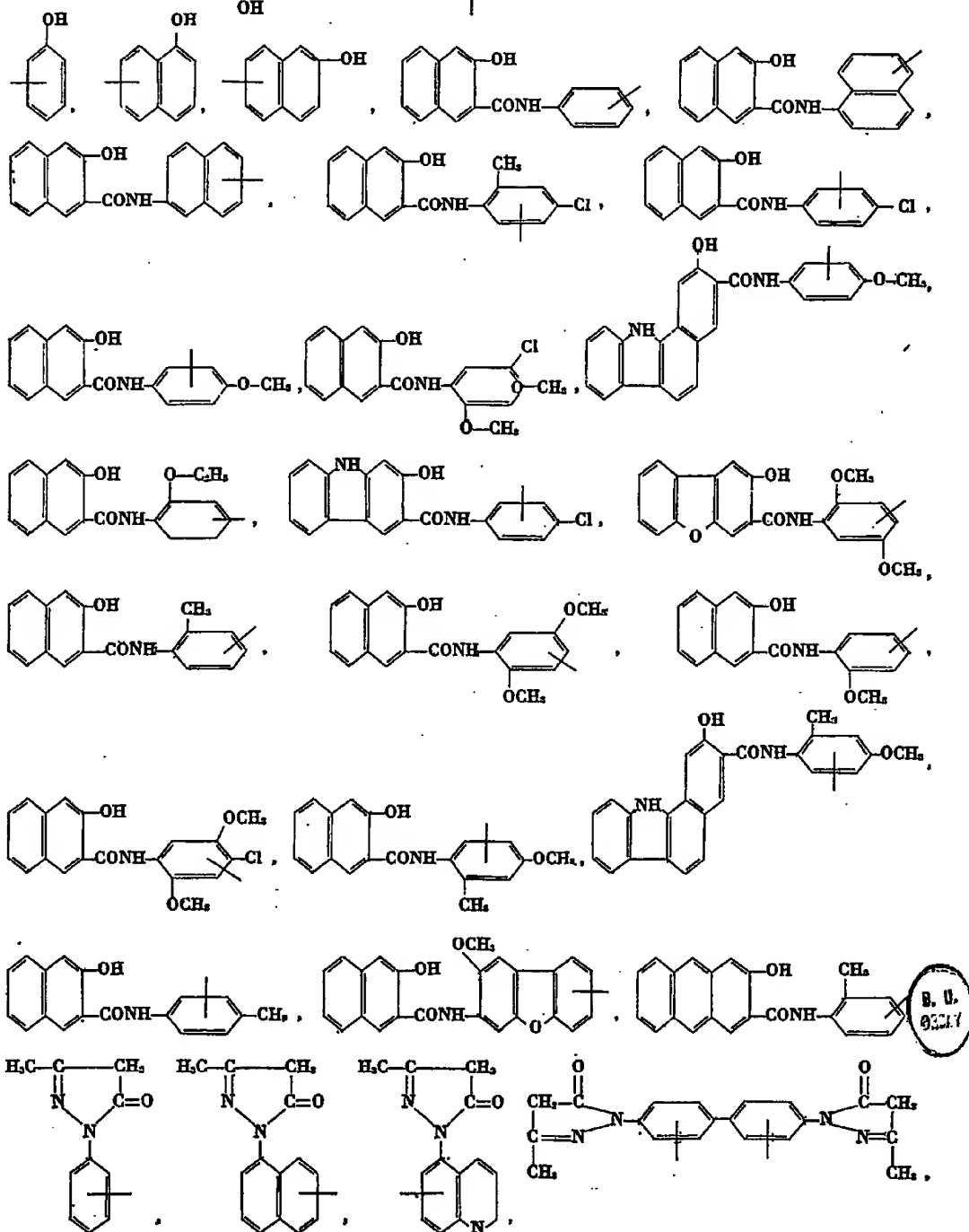


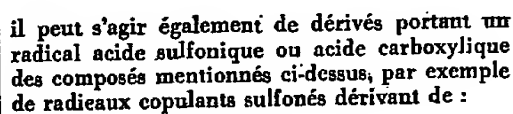
X peut également représenter une liaison directe entre le radical copulant et le radical vinyle, etc. On donne ci-après des exemples de structures de composés entrant dans le cadre de la formule ci-dessus :





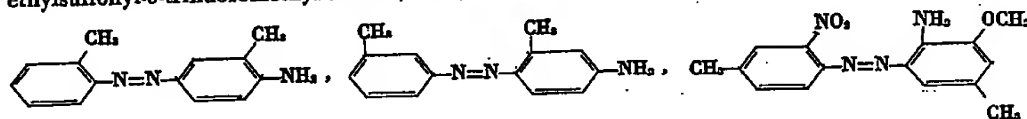
Quant à la partie « Copulant » de la formule ci-dessus, elle peut répondre aux formules énumérées ci-après :

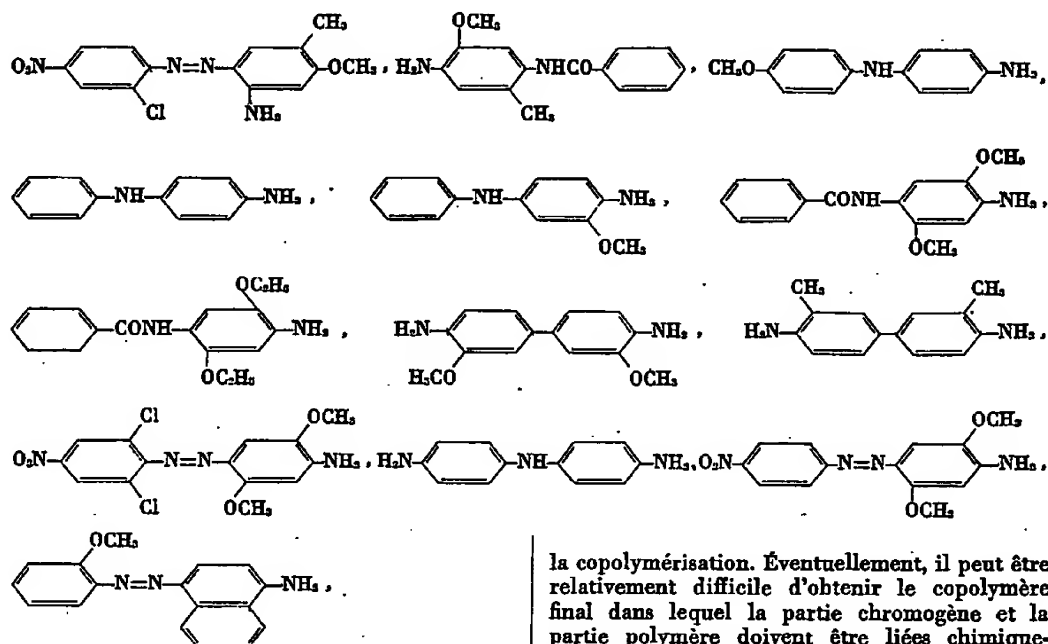




(Voir tableau pages 6 et 7)

chlорaniline, la p-nitro-o-toluidine, la p-nitro-o-anisidine, la 6-chloro-2-toluidine, la 4-benzylsulfonfyl-o-anisidine, le 5-chloro-2-amino-1-trifluorométhylbenzène, la β-naphtyl-amine, la p-chloro-o-nitraniline, la p-nitraniline, la m-nitro-p-toluidine, le p-chloro-o-toluidine, la 5-chloro-o-toluidine, le 5-nitro-o-toluidine, le 4-chloro-2-anisidine, le 5-nitro-o-anisidine, l'o-anisidine-4-sulfon-butylamide, l'o-anisidine-4-sulfo-diéthylamide, la 4-éthylsulfonfyl-o-anisidine, la 6-benzamido-m-4-xylydine, le 2-aminodiphényle, le 4-chloro-2-amino-diphényléther, le 4,4'-dichloro-2-amino-diphényléther, l'α-amino-anthraquinone, la m-nitro-p-anisidine, le 4-amino-2,5-diméthoxy-benzonitrile, l'α-naphtylamine, la 4-chloro-6-benzamido-m-anisidine, la benzidine, la 2,6-dichloro-p-phénylène diamine,





On compare ci-après un polymère lié à un chromogène préparé par le procédé de l'invention et un polymère lié à un chromogène préparé par un procédé dans lequel on copolymérise un chromogène polymérisable, par exemple un chromogène dans lequel on a introduit un radical polymérisable par addition, avec un monomère polymérisable approprié.

A cet égard, on devra comprendre que des propriétés variées du polymère lié à un chromogène, telles que sa résistance à la lumière, à la chaleur, à l'oxydation, à la réduction, aux agents chimiques, etc., dépendent dans une grande mesure des propriétés de résistance du chromogène lui-même. Les chromogènes qui présentent une forte résistance aux influences indiquées ci-dessus se caractérisent en général par une forte aptitude à la cristallisation et un poids moléculaire élevé, et ils peuvent prendre une forme cyclique, hétérocyclique ou homocyclique comme dans le cas des phthalocyanines. Ces chromogènes, à l'exception des colorants portant des radicaux hydrophiles tels que $-SO_3Na$, $-COONa$, etc., sont très peu solubles dans l'eau et dans un petit nombre de solvants.

Ainsi donc, la solubilité relativement faible de ces chromogènes peut gêner la dissolution de ces chromogènes lorsqu'ils contiennent dans leurs structures un radical polymérisable par addition et que le procédé de préparation du polymère lié à un chromogène comporte le stade de copolymérisation du chromogène avec des monomères polymérisables par addition appropriés; par conséquent, elle peut également gêner

la copolymérisation. Éventuellement, il peut être relativement difficile d'obtenir le copolymère final dans lequel la partie chromogène et la partie polymère doivent être liées chimiquement. A cet égard, on peut dans certains cas laisser certains chromogènes libres et simplement environnés des polymères, ce qui peut amoindrir éventuellement les propriétés du produit polymère final lié à un chromogène et par exemple diminuer sa résistance à la migration et au frottement. En outre, la nuance du produit final peut être plus foncée que la nuance recherchée et sa transparence peut être légèrement diminuée.

Les composés azoïques tels que les pigments azoïques copulants et les colorants azoïques copulants, ainsi que les composés polyazoïques de condensation, ont des propriétés similaires à celles exposées ci-dessus pour les chromogènes. Ainsi, lorsqu'on utilise des composés azoïques pour la partie chromogène du polymère lié à un chromogène, la nuance du chromogène contenant des radicaux polymérisables par addition a tendance à pâlir et à devenir mate à la suite de l'action des substances peroxydées, des agents réducteurs, des agents oxydants ou autres agents chimiques utilisés dans l'opération de polymérisation.

Par contre, dans le procédé de l'invention, on obtient un polymère lié à un chromogène de bonne qualité, différent du polymère lié à un chromogène obtenu par le procédé de copolymérisation décrit ci-dessus et exempt des défauts de ce dernier polymère. Dans le procédé de l'invention, on obtient le polymère lié à un chromogène par introduction du radical vinyle dans le copulant, copolymérisation de ce dernier avec un monomère approprié et polymérisation par addition, et copulation du poly-

TABLEAU

Division	Sous-division	Groupe	Sous-groupe	Composé
1. Copulant polymérisable par addition non-sulfoné	1. Arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée polymérisable par addition	a. (Alkénolamino) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée	1. (Acrylamido) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée	a. (3'-acrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
				b. (4'-acrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
				c. (5'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoïque
				d. (4'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoïque
			2. (Méthacrylamido) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée	a. (3'-méthacrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
				b. (4'-méthacrylamido-2'-chloro) anilide 2-hydroxynaphthoïque
				c. (4'-méthacrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
				d. (5'-méthacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoïque
			3. (Itaconamido) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée	e. (4'-méthacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoïque
				(3'-itaconomonoamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
			4. (Maléamido) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée	(4'-maléonomonoamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
				[3'-(γ-méthacryloxy-β-hydroxy-n-propyl) amino] anilide 2-hydroxynaphthoïque
	b. (γ-alkénoxyloxy-β-hydroxy-n-propylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée		1. (γ-alkénoxyloxy-β-hydroxy-n-propyloxy) arylamide non-sulfonée	[4'-(γ-acryloxy-β-hydroxy-n-propyl)-oxyl-o-toluidide 2-hydroxynaphthoïque
				[3'-(γ-méthacryloxy-β-hydroxy-n-propyl) amino] anilide 2-hydroxynaphthoïque
			2. (γ-méthacryloxyloxy-β-hydroxy-n-propyloxy) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée	[3'-(γ-méthacryloxyloxy-β-hydroxy-n-propyl)-oxyl anilide 2-hydroxynaphthoïque
				(3'-vinylsulfonamido) anilide 2-hydroxynaphthoïque
	c. (γ-alkénoxyloxy-β-hydroxy-n-propyloxy) arylamide non-sulfonée			
	d. (Alkènesulfonamido) arylamide 2-hydroxynaphthoïque non-sulfonée			

(Tableau, suite.)

Division	Sous-division	Groupe	Sous-groupe	Composé
2. Copulant sulfoné polymérisable par addition		e. (Alkényl)arylamide 2-hydroxynaphtoiïque non-sulfonée	(Vinyl)arylamide 2-hydroxynaphtoiïque non-sulfonée	(4'-vinyl)anilide 2-hydroxynaphtoiïque
		1. (alkénovylaminoaryl) - 5-pyrazolone non-sulfonée	1. 1-(acrylamidoaryl) - 5-pyrazolone non-sulfonée	1-(m-acrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone
		2. 1-aryl-5-pyrazolone non-sulfonée polymérisable par addition	2. 1-(méthacrylamidoaryl) - 5-pyrazolone non-sulfonée	1-(p-méthacrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone
	3. Arylamide acétoacétique non-sulfonée polymérisable par addition	1-(alkénovylaminoaryl) - 5-pyrazolone non-sulfonée	3. 1-(itaconamidoaryl) - 5-pyrazolone non-sulfonée	1-(p-itaconononamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone
		a. (Alkénovylamino)arylamide acétoacétique non-sulfonée	1. (Acrylamido)arylamide acétoacétique non-sulfonée	a. (3'-acrylamido)-anilide acétoacétique
		b. (γ-alkénovyl-β-hydroxy-α-pyryloxy)arylamide acétoacétique non-sulfonée	2. 1-(méthacryloyloxy-β-hydroxy-n-propyloxy)arylamide non-sulfonée	b. (4'-acrylamido)-anilide acétoacétique
	4. Naphtol-1 non-sulfoné polymérisable par addition	Alkénovylaminonaphtol-1 non-sulfoné	Méthacrylamidonaphtol-1 non-sulfoné	5-méthacrylamidonaphtol-1
	5. Naphtol-2 non-sulfoné polymérisable par addition	Alkénovylaminonaphtol-2 non-sulfoné	Méthacrylamidonaphtol-2 non-sulfoné	7-méthacrylamidonaphtol-2
	1. Arylamide 2-hydroxynaphtoiïque sulfonée polymérisable par addition	(Alkénovylamino)arylamide 2-hydroxynaphtoiïque sulfonée	(Acrylamido)arylamide 2-hydroxynaphtoiïque sulfonée	(3'-acrylamido)anilide 2-hydroxynaphtoiïque sulfoné
		1-(alkénovylaminoaryl) - 5-pyrazolone sulfonée	1-(acrylamidoaryl) - 5-pyrazolone sulfonée	1-(o-sulfo-p-acrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone
		(Alkénovylamino)arylamide acétoacétique sulfonée	(Acrylamido)arylamide acétoacétique sulfonée	(4'-acrylamido)anilide acétoacétique sulfoné
		Alkénovylaminonaphtol-1 sulfoné	Acrylamidonaphtol-1 sulfoné	3-sulfo-6-acrylamidonaphtol-1

mère lié à un copulant obtenu avec le sel de diazonium approprié. Ce polymère lié à un chromogène est résistant, il possède d'excellentes propriétés et on l'obtient avec des rendements élevés. Un autre avantage du procédé de l'invention réside en ce que l'on peut obtenir une gamme étendue de nuances allant du jaune au noir par un choix approprié du sel de diazonium.

Par ailleurs, le procédé de l'invention permet d'obtenir des produits oléophiles ou hydrophiles selon le choix des monomères constituant la partie polymère et le choix du chromogène, c'est-à-dire son choix dans la catégorie des pigments ou des colorants. De même, et selon les caractéristiques de la partie polymère, on prépare facilement des polymères liés à un chromogène qui sont réactifs, c'est-à-dire des polymères possédant dans leur structure des groupes fonctionnels réactifs, et des polymères liés à un chromogène qui sont non réactifs, c'est-à-dire des polymères qui ne comportent dans leur structure que des radicaux non réactifs.

Les monomères polymérisables par addition qu'on peut utiliser dans le procédé de l'invention sont par exemple le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le chloracétate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'oléate de vinyle, le benzoate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, la méthylvinylcétone, le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, le vinylphénol, le nitrostyrène, l'aminostyrène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'itaconate de monométhyle, l'itaconate de monoéthyle, l'itaconate de monobutyle, l'itaconate de monohexyle, le maléate de monométhyle, le maléate de monoéthyle, le maléate de monobutyle, le fumarate de monoéthyle, le fumarate de monobutyle, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le crotonate de méthyle, l'itaconate de diméthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, le crotonate d'éthyle, l'itaconate de diéthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de diéthyle, l'acrylate de propyle, le méthacrylate de propyle, l'itaconate de dipropyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, le crotonate de butyle, l'itaconate de dibutyle, le maléate de dibutyle, le fumarate de dibutyle, l'acrylate d'amyle, le méthacrylate d'amyle, l'itaconate de diamyle, l'acrylate d'hexyle, le méthacrylate d'hexyle, l'itaconate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, le méthacrylate d'octyle, le crotonate d'octyle, l'itaconate de dioctyle, le maléate de dioctyle, le fumarate de dioctyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle, le crotonate de lauryle, l'itaconate de dilauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'itaconate de distéaryle,

l' α -chloracrylate de méthyle, l' α -chloracrylate d'éthyle, le monoacrylate d'éthylène glycol, le monométhacrylate d'éthyle glycol, le monocrotonate d'éthylène glycol, le monoitaconate d'éthylène glycol, le diacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diitaconate d'éthylène glycol, le monoacrylate de polyéthylène glycol, le monométhacrylate de polyéthylène glycol, le monoitaconate de polyéthylène glycol, le diacrylate de polyéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol, le monoacrylate de propylène glycol, le monométhacrylate de propylène glycol, le monoitaconate de propylène glycol, le diacrylate de propylène glycol, le diméthacrylate de propylène glycol, le monoacrylate de polypropylène glycol, le monométhacrylate de polypropylène glycol, le diacrylate de polypropylène glycol, le diméthacrylate de polypropylène glycol, le monoacrylate de propane diol, le monométhacrylate de propane diol, le diacrylate de propane diol, le diméthacrylate de propane diol, le monoacrylate de butane diol, le monométhacrylate de butane diol, le diacrylate de butane diol, le diméthacrylate de butane diol, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, le crotonate de glycidyle, l'itaconate de monoglycidyle, le maléate de monoglycidyle, le monofumarate de glycidyle, l'itaconate de diglycidyle, l'acrylate de β -hydroxy- γ -chloro-n-propyle, le méthacrylate de β -hydroxy- γ -chloro-n-propyle, l'itaconate de mono- β -hydroxy- γ -chloro-n-propyle, l'itaconate de di- β -hydroxy- γ -chloro-n-propyle, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le chlorure acrylique, le chlorure méthacrylique, le chlorure crotonique, le chlorure itaconique, l'acroléine, la méthacroléine, l'aldéhyde crotonique, l'aldéhyde itaconique, le nitrile acrylique, le nitrile méthacrylique, le nitrile crotonique, le nitrile itaconique, l'acrylamide, la N-méthylacrylamide, le méthacrylamide, la N-méthylméthacrylamide, l'amide crotonique, la diamide itaconique, les monoesters de la monoamide itaconique, la monoamide de l'acide itaconique, l'amide maléique, l'amide fumarique, la N-méthylolacrylamide, la N-méthylolométhacrylamide, la N-méthylolcrotonamide, la N-méthylolitaconamide, la N,N-diméthylolitaconamide, la N-méthylolmaléamide, la N-méthylolfumaramide, la N-méthylméthylolacrylamide, la N-méthylméthylolméthacrylamide, la N-méthylméthylolcrotonamide, la N-méthylméthylolitaconamide, la N,N-diméthylméthylolitaconodiamide, la N-méthylméthylolmaléamide, la N-méthylméthylolfumaramide, la N-éthylméthylolacrylamide, la N-éthylméthylolméthacrylamide, la N,N-diéthylméthylolitaconodiamide, la N-éthylméthylolitaconomonoamide, la N-propylméthylolacrylamide,

la N-propylméthylolméthacrylamide, la N-propylméthylolitaconamide, la N-butylméthylolacrylamide, la N-butylméthylolméthacrylamide, la N-butylméthylolcrotonamide, la N-butylméthylolitaconodiamide, la N-butylméthylolmaléamide, la N-butylméthylolfumaramide, la N-sulfométhylacrylamide, la N-sulfométhylméthacrylamide, la N-sulfométhylcrotonamide, la N-sulfométhylitaconomonoamide, la N,N'-disulfométhylolitaconodiamide, la N-sulfométhylmaléamide, la N-sulfométhylfumaramide, la N,N'-méthylène bisacrylamide, la N,N'-méthylène bisméthacrylamide, l'azide acrylique, l'azide méthacrylique, l'azide crotonique, l'azide itaconique, l'acryl-éthylène imide, la méthacryl-éthylène imide, la crotonéthylène imide, l'itaconéthylène imide, la N-sulfoéthylacrylimide, la N-sulfoéthylcrotonimide, la N-sulfoéthylméthacrylolimide, la N-carboxyéthylène acrylimide, la N-carboxyéthylène méthacrylimide, la N-carboxyéthylène crotonimide, la N-carboxyéthylène itaconimide, l'isocyanate de vinyle, l'isocyanate de propényle, la vinylurée, la propénylurée, le vinylphényluréthane, le propénylphényluréthane, la vinyléthylène urée, la propényléthylène urée, la 4,6-dichloro-2-vinyl-s-triazine, la 4-chloro-6-amino-2-vinyl-s-triazine, la 4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la 4,6-diéthylène imino-2-vinyl-s-triazine, la N-méthylolvinylurée, la N,N-diméthylolvinylurée, la N-méthylolpropénylurée, la N,N-diméthylolpropénylurée, la N,N'-diméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétraméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-méthylméthylolvinylurée, la N,N-diméthylméthylolvinylurée, la N-méthylméthylolpropénylurée, la N,N-diméthylméthylolpropénylurée, la N,N'-diméthylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétraméthylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-éthylméthylolvinylurée, la N,N-diéthylméthylolvinylurée, la N-éthylméthylolpropénylurée, la N,N-diéthylméthylolpropénylurée, la N,N'-diéthylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétraéthylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-propylméthylolvinylurée, la N,N'-dipropylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-butylméthylolvinylurée, la N,N-dibutylméthylolvinylurée, la N-butylméthylolpropénylurée, la N,N-dibutylméthylolpropénylurée, la N,N'-dibutylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétrabutylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-sulfométhylvinylurée, la N-sulfométhylpropénylurée, la N,N-disulfométhylpropénylurée, la N,N'-disulfométhylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétrasulfométhylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-sulfoéthylvinylurée, la N-sulfoéthylpropénylurée, la N,N'-disulfoéthyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-carboxyéthylène vinylurée, la N-carboxyéthylène propénylurée, la N,N'-di-

carboxyéthylène-4,6-diimino-2-vinyl-s-triazine, l'acétate d'allyle, l'éther allylméthylrique, l'éther allylbutylique, l'éther allylglycidique, l'éther allyl- β -hydroxy- γ -chloro-n-propylique, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, la vinyldiméthylamine, la vinyl-diéthylamine, le vinylcarbazole, la N-vinylsuccinimide, la N-vinylphthalimide, le N-vinylcaprolactame, la N-vinylpyrrolidone, le 2-vinyl-5-méthylpyridine, l'acide vinyl-sulfonique, etc.

La polymérisation peut être effectuée par mélange d'un ou plusieurs types de monomères dans des proportions quelconques. Les propriétés de la partie polymère liée à un copulant et du polymère lié à un chromogène dérivent de celles des monomères mélangés de types variés et qui peuvent être à forte réactivité, à faible réactivité ou non réactifs, dispersables à l'eau ou à l'huile, cette dernière propriété dépendant également des proportions relatives de chaque type de monomère. La polymérisation peut être effectuée par l'une quelconque des techniques connues de polymérisation par addition, par exemple par polymérisation en solution, en masse, en émulsion et en suspension.

Les monomères polymérisables par addition mentionnés ci-dessus peuvent être classés grossièrement dans trois groupes selon la réactivité de leurs radicaux.

1. Le groupe des monomères à forte réactivité;
2. Le groupe des monomères à faible réactivité;

3. Le groupe des monomères non réactifs.

1. Le groupe des monomères à forte réactivité est celui des monomères polymérisables par addition qui portent au moins un radical fortement réactif dans leur structure et qui, après polymérisation, peuvent donner au polymère lié à un copulant et au polymère lié à un chromogène des radicaux capables de se combiner à eux-mêmes et à d'autres radicaux d'un agent réticulant, à un précondensat d'une résine thermodurcissable, à un polymère à forte réactivité ou à un latex réactif.

Le tableau ci-après rapporte des exemples de quelques radicaux fortement réactifs appropriés :

(Voir tableau, page 10.)

2. Le groupe des monomères à faible réactivité est celui des monomères polymérisables par addition contenant dans leur structure au moins un radical faiblement réactif et qui peuvent, après la réaction de polymérisation, donner au polymère lié à un copulant et au polymère lié à un chromogène des radicaux incapables de se combiner à eux-mêmes dans des conditions normales de réticulation mais capables de se lier avec des radicaux à forte réactivité dérivant d'autres comonomères, avec des radicaux à forte réactivité d'un agent réticulant, d'un précondensat, d'une résine

Nom des radicaux	Structure
Méthylol	$-\text{CH}_2\text{OH}$
Alkylméthylol	$-\text{CH}_2\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4, \text{etc.}$)
Sulfométhyle	$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
Époxy	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
Chlorhydrine	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$
Éthylèneimide	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CON} \end{array}$
N-sulfoéthylèneimide	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CONCHCH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$
Éthylèneurée	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{NHCON} \end{array}$
N-sulfoéthylèneurée	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{NHCONCHCH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$
Chlorure d'acide	$-\text{COCl}$
Chlorotriazine	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{N} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$
Cétène	$-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$
Aldéhyde	$-\text{CHO}$
Vinyle	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
Isocyanate	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
Azide	$-\text{CON}_3$
Phénylnitréthane	$-\text{NHCOO}-\text{C}_6\text{H}_5$
	etc.

thermodurcissable, etc., et qui peuvent également donner au polymère lié à un copulant et au polymère lié à un chromogène, après polymérisation, des radicaux à forte réactivité, par réaction avec une substance contenant au moins 2 radicaux à forte réactivité dans sa structure, comme la formaldéhyde, le glyoxal, l'épichlorhydrine, la dichlorhydrine, le chlorure de cyanuryle, la diméthylolurée, la tétraméthylol-mélaamine, l'hexaméthylolmélaamine, ou des précondensats de résines thermodurcissables ordinaires, etc.

Le tableau ci-après rapporte quelques exemples de radicaux à faible réactivité qui conviennent :

Nom des radicaux	Structure
Hydroxyle	$-\text{OH}$
Mercapto	$-\text{SH}$
Amino	$-\text{NH}_2$
Imino	$-\text{NH}-$
Carboxyle	$-\text{COOH}$
Carboxamide	$-\text{CONH}_2, -\text{CONH}-$
Sulfonamide	$-\text{SO}_2\text{NH}_2, -\text{SO}_2\text{NH}-$
Urée	$-\text{NHCONH}_2, -\text{NHCONH}-$
Uréido	$-\text{CONHCONH}-$
Uréthane	$-\text{OCONH}-$
Nitrile	$-\text{CN}-$
	etc.

3. Le groupe des monomères non réactifs est

celui des monomères polymérisables par addition portant dans leur structure au moins un radical non réactif et qui, après la réaction de polymérisation, peuvent donner au polymère lié à un copulant et au polymère lié à un chromogène des radicaux incapables de se combiner à eux-mêmes ou à d'autres radicaux réactifs dans les conditions normales de réticulation.

Le tableau ci-après rapporte quelques exemples de radicaux non réactifs qui conviennent :

(Voir tableau, page 11.)

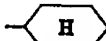
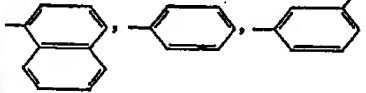
Selon la classification donnée ci-dessus, les monomères polymérisables par addition qu'on utilise dans l'invention sont divisés en sous-groupes conformément aux définitions ci-après :

1. Groupe des monomères à forte réactivité;

a. Groupe des monomères à forte réactivité et solubles ou dispersibles à l'eau.

Ce sont :

La N-méthylolacrylamide, la N-méthylolméthacrylamide, la N-méthylolcrotonamide, la N-méthylolitaconamide, la N,N'-diméthylolitaconodiamide, la N-méthylolmaléamide, la N-méthylolfumaramide, la N-méthylolvinylurée, la N,N-diméthylolvinylurée, la N,N'-diméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-méthylméthylolacrylamide, la N-méthylméthylolméthacrylamide, la N-méthylméthylolcrotonamide, la N-méthyl-

Nom des radicaux	Structure
Ester alkylrique	$-\text{OCOR}$, $-\text{CCOR}$ ($R : -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n : 1-18$)
Ester arylrique	$-\text{OCO Ar}$, $-\text{COO Ar}$ ($\text{Ar} : -\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4 , $-\text{C}_{10}\text{H}_7$)
Radical allyclicque	
Radical aryligne	
	etc.

méthylolitaconamide, la N,N'-diméthylméthylolitaconamide, la N-méthylméthylolmaléamide, la N-méthylméthylolfumaramide, la N-méthylméthylolvinylurée, la N,N'-diméthylméthylolvinylurée, la N,N'-diméthylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-éthylméthylolacrylamide, la N-éthylméthylolméthacrylamide, la N-éthylméthylolcrotonamide, la N-éthylméthylolitaconamide, la N-éthylméthylolvinylurée, la N,N'-diéthylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-propylméthylolacrylamide, la N-propylméthylolméthacrylamide, la N-propylméthylolitaconamide, la N-propylméthylolméthacrylamide, la N-propylméthylolitaconamide, la N-propylméthylolvinylurée, la N,N'-dipropylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-sulfométhylacrylamide, la N-sulfométhylméthacrylamide, la N-sulfométhylcrotonamide, la N-sulfométhylitaconamide, la N-sulfométhylvinylurée, la N,N'-disulfométhyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, l'azide acrylique, l'azide méthacrylique, la N-sulfoéthylacrylimide, la N-sulfoéthylméthacrylimide, la N-carboxyéthylacrylimide, la N-carboxyéthylméthacrylimide et l'acroléine;

b. Groupe des monomères à forte réactivité solubles ou dispersables à l'huile :

Chlorure acrylique, chlorure méthacrylique, chlorure crotonique, chlorure itaconique, anhydride maléique, acryléthylène imide, méthacryléthylène imide, crotonéthylène imide, itaconéthylène imide, N-butylméthylolacrylamide, N-butylméthylolméthacrylamide, N-butylméthylolvinylurée, N,N'-dibutylméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, acrylate de glycidyle, méthacrylate de glycidyle, crotonate de glycidyle, itaconate de glycidyle, acrylate de bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, méthacrylate de bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, itaconate de bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, diacrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diitaconate d'éthylène glycol, éther allyl-glycidylique, éther allyl-bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propylique, isocyanate de vinyle, isocyanate de propényle, vinylphényluréthane, propénylphényluréthane, vinyléthylène urée, propényléthylène urée, 4,6-dichloro-2-vinyl-s-triazine, 4-chloro-6-amino-2-vinyl-s-triazine, 4,6-diéthylène imino-2-vinyl-s-triazine, N,N'-méthylène bisacrylamide, N,N'-méthylène bisméthacrylamide, mé-

thacroléine, aldéhyde crotonique, aldéhyde itaconique, acrylate d'allyle, méthacrylate d'allyle, diacrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate d'éthylène glycol, diitaconate d'éthylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol, diacrylate de propane diol, diméthacrylate de propane diol, diacrylate de polypropylène glycol, diméthacrylate de propylène glycol, diacrylate de butane diol et diméthacrylate de butane diol.

2. Groupe des monomères à faible réactivité :

a. Sous-groupe des monomères à faible réactivité solubles ou dispersables à l'eau :

Acide acrylique, acide méthacrylique, acide crotonique, acide itaconique, acide maléique, acide fumarique, acrylamide, méthacrylamide, amide crotonique, diamide itaconique, monoamide itaconique, diamine maléique, monoamide maléique, amide fumarique, monoacrylate d'éthylène glycol, monométhacrylate d'éthylène glycol, monoacrylate de polyéthylène glycol, monométhacrylate de polyéthylène glycol, monoester de polyéthylène glycol de la monoamide itaconique, monoester de polyéthylène glycol de la monoamide fumarique, et N-vinylurée;

b. Groupe des monomères faiblement réactifs et solubles ou dispersables à l'huile :

Itaconate de monométhyle, maléate de monométhyle, itaconate de monoéthyle, itaconate de monobutyle, monoacrylate de propane diol, monométhacrylate de propane diol, monoitaconate de propane diol, monomaléate de propane diol, monoacrylate de polypropylène glycol, monométhacrylate de polypropylène glycol, monoacrylate de butane diol, monométhacrylate de butane diol, monoitaconate de butane diol, nitrile acrylique, nitrile méthacrylique, nitrile crotonique, et nitrile itaconique.

3. Groupe des monomères non réactifs :

a. Groupe des monomères non réactifs solubles ou dispersables à l'eau :

N-vinylpyrrolidone, 2-vinyl-5-méthylpyridine;

b. Groupe des monomères non réactifs et solubles ou dispersables à l'huile :

Acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, crotonate de méthyle, itaconate de diméthyle, maléate de diméthyle, fumarate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate d'éthyle, crotonate d'éthyle, itaconate de diéthyle, maléate

d'éthyle, fumarate d'éthyle, acrylate de propyle, méthacrylate de propyle, itaconate de propyle, maléate de butyle, fumarate de butyle, acrylate d'hexyle, méthacrylate d'hexyle, itaconate d'hexyle, acrylate d'octyle, méthacrylate d'octyle, crotonate d'octyle, itaconate d'octyle, maléate d'octyle, fumarate d'octyle, acrylate de lauryle, méthacrylate de lauryle, itaconate de lauryle, acrylate de stéaryle, méthacrylate de stéaryle, itaconate de stéaryle, acétate de vinyle, propionate de vinyle, stéarate de vinyle, styrène, vinyltoluène, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, méthylvinylcétone, N-vinyl-epsilon-caprolactame, N-vinylphthalimide, butadiène, isoprène et chloroprène.

Cependant, si le polymère contient les radicaux réactifs mentionnés ci-dessus qui sont par eux-mêmes solubilisables ou dispersables, il n'est pas nécessaire que le radical solubilisant ou dispersable soit inclus. Comme radical hydrophile solubilisable ou dispersable dans l'eau, on choisit de préférence au moins un radical polaire parmi les radicaux hydrophiles anioniques, non ioniques et cationiques selon la destination prévue pour la matière colorante. Parmi ces radicaux hydrophiles, on peut citer les radicaux hydrophiles anioniques comme les radicaux carboxyle ($-\text{COOH}$), sulfate (OSO_3H) et sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$); les radicaux hydrophiles non ioniques seront par exemple les radicaux hydroxyle ($-\text{OH}$), éther ($-\text{O}-$) et carboxamide ($-\text{CONH}_2$), et les radicaux hydrophiles cationiques seront les radicaux amino ($-\text{NH}_2$),

imino ($-\text{NH}-$), tert-amino ($-\text{N}-$) et pyridine ($-\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_5\text{H}_4 \end{array}$). Comme radical hydrophobe

solubilisable ou dispersable à l'huile, on choisira de préférence au moins un groupe non polaire parmi les radicaux hydrocarbonés aliphatiques, les dérivés ester, éther, carboxamide, sulfonamide, urée et condensats d'uréthane de ces radicaux, conformément à l'usage prévu pour la matière colorante.

Parmi les modes opératoires utilisables dans l'invention pour préparer un polymère lié à un copulant et un polymère lié à un chromogène contenant un radical hydrophile ou hydrophobe, on peut citer les suivants :

1. L'introduction de radicaux solubilisables ou dispersables à l'eau.

A. Introduction de radicaux hydrophiles anioniques :

a. On introduit un radical carboxyle à l'aide d'acide chloracétique;

b. On introduit un radical sulfo à l'aide de bisulfite de sodium;

c. On introduit un radical sulfonyle à l'aide d'acide sulfamique.

B. Introduction de radicaux hydrophiles non ioniques :

a. On introduit un radical du type polyéther à l'aide d'oxyde d'éthylène;

b. On introduit un radical du type polyalcool à l'aide de glycérine ou de glycidol.

C. Introduction de radicaux hydrophiles cationiques :

a. On introduit un radical amino ou imino à l'aide d'une amine inférieure;

b. On introduit un radical pyridinium à l'aide de chlorhydrate de pyridine;

c. On introduit un radical imino à l'aide d'éthylène imine.

2. Introduction de radicaux solubilisables ou dispersables à l'huile.

On introduit un radical hydrocarboné hydrophobe par utilisation d'un composé réactif contenant un tel radical, par exemple une amine supérieure aliphatique ou aromatique, un alcool, une carboxamide, une méthylol carboxamide, un isocyanate, une urée, un uréthane ou une éthylène urée, tous aliphatiques supérieurs ou aromatiques, ou un dérivé phénolique.

L'introduction des radicaux solubilisants ou dispersants dans le polymère lié à un copulant et le polymère lié à un chromogène permet d'utiliser ces polymères de nombreuses manières différentes selon la nature du radical introduit.

Le polymère lié à un copulant et le polymère lié à un chromogène de l'invention peuvent être utilisés dans des applications différentes selon le type du radical solubilisable ou dispersable qu'ils contiennent; en d'autres termes, le polymère lié à un copulant et le polymère lié à un chromogène dans lesquels on a introduit un radical hydrophile peuvent être utilisés très largement comme des substances semblables à des colorants, dans les applications classiques de ces derniers, par exemple dans la teinture de matières fibreuses. Le polymère dans lequel on a introduit un radical hydrophobe peut être utilisé très largement comme matière colorante pour les peintures et les encres d'imprimerie, c'est-à-dire dans les applications classiques des pigments.

La raison en est que le polymère lié à un copulant et le polymère lié à un chromogène de l'invention, contenant dans leur structure des radicaux solubilisables ou dispersables respectivement dans l'eau, les solvants organiques, les plastifiants ou d'autres véhicules, peuvent être dissous facilement ou dispersés finement dans ces véhicules par simple mélange et agitation. Dans le cas d'un polymère lié à un copulant et d'un polymère lié à un chromogène qui contiennent des radicaux réactifs, lorsqu'on effectue un traitement subséquent tel qu'un chauffage, l'addition d'un catalyseur ou d'un métal lourd, ou une variation du pH, les radicaux réactifs (fonctionnels) du polymère

lié à un copulant et du polymère lié à un chromogène réagissent entre eux ou avec le véhicule et le polymère peut ainsi être réticulé et prendre un poids moléculaire plus fort. Et la solubilité ou dispersabilité résultantes sont si négligeables, comparativement au poids moléculaire du polymère réticulé, que celui-ci peut être rendu insoluble.

Dans le cas où on utilise les agents colorants de l'invention pour des encres de stylographe à bille, des encres de tampons encrurs, des produits cosmétiques et des savons, ces agents restent stables pendant de longues durées de conservation et leur solubilité se trouve parfaitement conservée si le polymère lié à un chromogène comporte des radicaux faiblement réactifs et/ou non réactifs ou de préférence uniquement des radicaux non réactifs.

On prépare des polymères liés à des chromogènes qui présentent de l'intérêt par exploitation des propriétés des radicaux solubilisables des monomères polymérisables par addition. Ainsi par exemple, un colorant destiné à une encre de stylographe à bille doit présenter une forte solubilité mais ne doit pas dégorger dans les huiles grasses.

En conséquence, si la partie polymère de l'encre pour stylographe à bille est du polyméthacrylate de méthyle à la suite de l'utilisation de méthacrylate de méthyle comme monomère polymérisable par addition, le polymère lié à un chromogène qui est finalement obtenu est soluble dans les esters, les cétones, l'alcool benzylique mais ne dégorge pas dans les huiles grasses. Les colorants solubles à l'huile connus antérieurement ne possèdent pas ces propriétés.

Dans le cas où on recherche un colorant destiné à la coloration dans la masse des résines synthétiques et des fibres synthétiques, si on choisit un monomère polymérisable par addition qui donne un polymère possédant des propriétés analogues à celles de la résine ou de la fibre dans sa nature de matière ou qui présente de l'affinité pour la résine ou la fibre, leurs propriétés physiques et chimiques coïncident dans une certaine mesure. Dans une telle situation, il est recommandé de colorer ce polymère et la matière destinée à être colorée par le colorant formé n'est pas détruite ni affectée dans un sens défavorable. Ainsi par exemple, si on choisit un polymère lié à un chromogène dont la partie polymère est du nitrile polyacrylique pour la teinture du nitrile polyacrylique dans la masse de filage, on obtient un fil coloré sans modifier les conditions de filage.

On décrit en détail ci-après les effets obtenus dans la coloration d'articles et de matières variés par un polymère lié à un chromogène contenant des radicaux solubilisants ou dispersants comparativement à ceux observés avec les colorants et pigments classiques.

Le polymère lié à un chromogène portant par exemple des radicaux solubilisables ou dispersables à l'huile possède une très bonne dispersabilité dans les solvants et les vernis, de sorte que lorsqu'on utilise ces derniers comme peintures ou comme encres par exemple, ils sont transparents, à forte concentration, et s'étendent parfaitement bien. Si le polymère lié à un chromogène porte également les radicaux réactifs mentionnés ci-dessus, ces derniers réticulent entre eux ou avec un radical fonctionnel d'un article destiné à être revêtu du polymère lié à un chromogène après un traitement subséquent de l'article revêtu. Si le polymère lié à un chromogène est utilisé pour colorer dans la masse des résines synthétiques et des fibres synthétiques alors qu'il contient un radical dispersable bien compatible avec les résines et/ou les fibres, il possède une forte dispersabilité et une grande puissance de coloration, ne donne pas lieu à des migrations et n'amoindrit pas les propriétés physiques et électriques normales de ces résines et fibres.

Lorsqu'on colore à l'aide de substances colorantes classiques solubles à l'eau comme les colorants réactifs connus, on choisit en général les chromogènes de ces colorants de manière à ce qu'ils portent un radical fonctionnel qu'on suppose lié par liaison de covalences avec un radical fonctionnel de la matière, par exemple une substance fibreuse; c'est cette liaison qui provoque la coloration de la matière. Dans cet état, un colorant réactif qu'on a hydrolysé dans le milieu aqueux ou qui a perdu ses radicaux fonctionnels, par réaction avec une substance d'encollage par exemple, n'est plus apte à réagir avec la matière à colorer; par conséquent la solidité de la teinture est amoindrie. En outre, si des colorants classiques portant un radical fonctionnel, tel qu'un radical sulfo ou carboxyle, dans leur partie chromogène, ne sont pas appliqués suffisamment à des étoffes par exemple, ils se redissolvent ou se redispersent dans l'eau au moment du lavage des matières teintées en provoquant des dégoûtements sur les parties blanches ou de couleurs pastels de la matière. Même lorsqu'on a appliqué des quantités suffisantes de colorant, des variations de pH ou d'autres facteurs peuvent provoquer une variation de la nuance.

Par contre, lorsque le polymère lié à un chromogène préparé conformément à l'invention contient des radicaux réactifs et un radical solubilisable ou dispersable dans l'eau et qu'on utilise ce polymère lié à un chromogène pour l'imprégnation de matières telles que des matières fibreuses dans un état où elles présentent de l'affinité pour l'eau, qu'on provoque ensuite la réticulation des radicaux réactifs entre eux ou la réaction de ces radicaux avec le ou les radicaux fonctionnels des matières

dans un traitement subséquent des matières revêtues par le polymère lié à un chromogène, par exemple un chauffage ou une variation de pH, le polymère lié à un chromogène réticulé directement en un polymère à poids moléculaire plus élevé. Le polymère à poids moléculaire plus élevé est nécessairement insoluble et stable dans les matières revêtues, de sorte que si ces dernières sont lavées à l'eau chaude, en milieu acide ou en milieu alcalin, la coloration de la matière résiste. Ainsi, on a constaté que le polymère lié à un chromogène et réticulé par le traitement subséquent possédait des propriétés de fixation, de résistance à l'abrasion et d'autres propriétés de solidité si remarquables que l'on pouvait s'en servir pour teindre uniformément non seulement le coton et les autres fibres cellulosiques comme les fibres de rayonne viscosse et les fibres de rayonne à l'acétate, mais également la laine et les fibres synthétiques comme les fibres de polyester, de polyamides, de polyacrylonitrile et de polyvinylformal.

Lorsqu'on colore des solutions destinées à la préparation de fibres, de papiers et d'étoffes non tissées par une substance colorante classique, un colorant normal, etc., la substance colorante se comporte comme une impureté et affecte les propriétés physiques des objets colorés, diminuant par exemple leur résistance à la traction et à la déchirure, à la flexion et à l'abrasion. Au contraire, le polymère lié à un chromogène de la présente invention améliore ces propriétés.

En outre, on a trouvé que des matières et articles tels que des papiers, des textiles, des cuirs, des articles de bois, des plaques de bois, des parois de ciment, des plaques métalliques, des glaces, etc., colorés par le polymère lié à un chromogène de l'invention et simultanément traités par des résines, présentaient des propriétés avantageuses de résistance aux souillures, à l'eau, au feu et aux mites.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de pour cent s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1. — On dissout 14 parties de 3'-amino anilide de l'acide 2-hydronaphtoïde dans 126 parties d'acétone. Après dissolution complète, on ajoute à la solution 4,7 parties de pyridine qui goutte à goutte, en quinze minutes à 5 °C, 5,3 parties de chlorure de l'acide méthacrylique. Après deux heures d'agitation, filtration et lavage des produits obtenus, on obtient le (3'-méthacrylamido)-anilide de l'acide 2-hydronaphtoïque.

On prépare le mélange ci-après :

Sel de sodium du (3'-méthacrylamido)
anilide 2-hydroxynaphtoïque obtenu

Parties

ci-dessus	5
Acrylamide	10
Persulfate de potassium	0,3
Eau	84,7
Total	100,0

On effectue une polymérisation dans les conditions suivantes :

Conditions :

Température 70 °C; durée une heure;

Température 80 °C; durée deux heures.

Après polymérisation, on prépare un polymère lié à un chromogène par copulation de la 3-amino-4-méthoxybenzamide diazotée avec la solution de polymère lié à un copulant constituée du polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque en solution dans l'hydroxyde de sodium.

Après copulation, on ajoute 500 parties de méthanol pour précipiter le polymère lié à un chromogène. On obtient ce polymère par filtration et lavage.

Exemple 2. — On dissout 5 parties de la poudre de polymère préparée dans l'exemple 1 dans 95 parties d'eau. On ajoute 3 parties de solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde et on procède à la méthylolation à 65 °C pendant vingt-cinq minutes à un pH de 9 qu'on règle par addition d'une solution aqueuse à 5 % de carbonate de sodium.

L'addition de 300 parties de méthanol permet de recueillir le polymère lié à un chromogène qu'on sèche à l'air. On obtient un polymère en poudre très soluble dans l'eau et qui donne des solutions aqueuses claires.

Exemple 3. — On dissout 3 parties du polymère lié à un chromogène non éthylolé préparé dans l'exemple 1 dans 97 parties d'eau. On ajoute à la solution 0,5 parties de mélamine et 5,4 parties de formaldéhyde aqueuse à 37 % et on règle le pH à 7,5 par addition d'une solution aqueuse à 5 % de carbonate de sodium. On obtient une solution claire par chauffage à 70 °C pendant dix minutes.

Après refroidissement de la solution à 45 °C, on ajoute simultanément 0,2 partie d'acide sulfamique et 2,0 parties de solution aqueuse à 30 % d'acide chlorhydrique; l'abaissement du pH de la solution à 4,5 provoque la condensation. Au bout de dix minutes environ, on contrôle le degré de condensation par prélèvement d'une goutte de la solution de réaction qu'on jette dans une grande quantité d'eau froide; on note le point où il se forme un précipité résineux.

On ajoute ensuite à la solution 0,8 partie de solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium, ce qui porte le pH à 10 environ; on obtient ainsi une solution du polymère lié à un chromogène. A ce stade de la précipitation, on n'observe aucun phénomène lorsqu'on jette une

goutte de la solution dans une grande quantité d'eau froide.

A une solution de polymère lié à un chromogène préparée par le procédé décrit dans le présent exemple, on ajoute du méthanol en quantités de 3 fois le volume initial; le polymère lié à un chromogène précipite. On dissout ce précipité de polymère dans l'eau à la concentration de 5 %.

On effectue ensuite une polymérisation en émulsion à 55 °C pendant une heure, à 65 °C pendant quatre heures et à 80 °C pendant deux heures sous agitation et chauffage permanents, conformément à la formule ci-après :

	Parties
Solution du polymère lié à un chromogène	75,0
Acrylate de butyle	9,5
Acétate de vinyle	1,5
Chlorure de vinylidène	9,0
Acrylamide	0,2
Phosphate de sodium	0,5
Alkylbenzène sulfonate de sodium	0,5
Persulfate de potassium	0,04
Eau	3,76
	<u>100,00</u>

On obtient un latex coloré.

On obtient également un latex coloré lorsqu'on utilise dans la même opération du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 2.

Cet exemple décrit la préparation d'un polymère lié à un chromogène qui d'une part est méthylolé ce qui rend réactif et d'autre part contient un radical sulfo solubilisable à l'eau, introduit à l'aide d'acide sulfamique. Il décrit également la préparation d'un latex coloré par un mode opératoire qui consiste à mélanger un polymère lié à un chromogène réactif et solubilisable avec des monomères polymérisables par addition et un inducteur de polymérisation, et à polymériser ces monomères dans la solution aqueuse du polymère lié à un chromogène.

Exemple 4. — On dissout 5 parties du polymère lié à un chromogène non-méthylolé préparé dans l'exemple 1 dans 95 parties d'eau. On ajoute à la solution colorée 10 parties de mélamine et 43 parties de formaldéhyde aqueuse à 37 %. On effectue la méthylolation à 70 °C après réglage du pH à 7,5 par du carbonate de sodium aqueux à 5 %. Après dissolution complète provoquée par l'addition de 50 parties de butanol et 1 partie d'acide phosphorique, on effectue une déshydratation à 90 °C par distillation azéotropique du butanol et de l'eau. Après avoir mené la réaction à son terme par élimination de l'excès de butanol sous pression réduite et concentration du mélange sous forme d'une solution visqueuse et 50 % de matières solides, on obtient une solution résineuse du type butylméthylol-mélamine.

Exemple 5. — On prépare le (5'-acrylamido)-o-toluidide de l'acide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange suivant :

	Parties
Sel de sodium du (5'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque	3,0
N-méthylméthylolacrylamide	7,0
Phosphate de sodium	1,0
Persulfate de potassium	0,1
Eau	88,9
	<u>100,0</u>

On conduit la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on précipite le polymère lié à un copulant par addition de 300 parties de méthanol. Après filtration, on prépare un polymère lié à un chromogène par copulation du polymère lié à l'o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque obtenu ci-dessus avec de l'o-nitro-p-chloraniline diazotée en milieu aqueux contenant de l'hydroxyde de sodium.

Après copulation, on précipite le polymère lié à un chromogène par 1 000 parties de méthanol. On filtre et on lave le polymère lié à un chromogène.

Exemple 6. — On prépare le (4'-méthacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque conformément au mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange suivant :

	Parties
Sel de sodium du (4'-méthacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque	3
N-méthylméthylolacrylamide	7
Acrylate de méthyle	1
Persulfate de potassium	0,1
Eau	88,9
	<u>100,0</u>

On conduit la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on précipite le polymère lié à un copulant par addition de 200 parties d'acétone. Après filtration, on dissout le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque dans une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium et on copule avec la 2,5-dichloraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène.

Après copulation, on précipite le polymère lié à un chromogène par addition de 500 parties d'acétone. On sépare ce polymère par filtration et lavage avec 50 parties d'alcool méthylique.

Exemple 7. — On prépare le (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque comme décrit dans l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque	3
Acrylamide	7
Acrylate de glycidyle	1

Alkylbenzène sulfonate de sodium	0,1
Persulfate de potassium	0,1
Eau	88,8
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à un naphthol obtenu ci-dessus avec de la p-nitraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène qu'on précipite par addition de 300 parties de méthanol et 2 parties de chlorure de sodium. On filtre et on lave par 50 parties de méthanol.

Exemple 8. — On prépare la (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque sulfonée par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque sulfonée	3
N-(sulfométhylol)acrylamide	2
Monoacrylate d'éthylène glycol	6
Persulfate de potassium	0,1
Eau	88,9
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque sulfonée avec de la p-chloro-o-toluidine diazotée pour former le polymère lié à un chromogène qu'on précipite par addition de 300 parties de méthanol et 0,3 partie de chlorure de sodium. On filtre le précipité et on le lave par 50 parties de méthanol.

Exemple 9. — On prépare la (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque	3
Méthacrylate de méthyle	9
Méthacrylate de glycidyle	1
Azobisisobutyronitrile	0,3
Cyclohexanone	86,7
	100,0

On effectue la polymérisation à 65 °C, pendant deux heures et à 70 °C pendant deux heures.

Après polymérisation, on précipite le polymère lié à un copulant par addition de 500 parties de méthanol. On filtre, on redissout le précipité dans 1 000 parties d'un solvant mélangé consistant en méthanol et solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium. On divise ensuite la solution du polymère lié à un copulant en 3 parties.

On copule la première partie de la solution du polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque avec de la p-chloro-o-toluidine diazotée; on copule la seconde partie avec de l'alpha-amino

anthraquinone diazotée pour former un polymère lié à un chromogène. On copule la troisième partie avec un diazo mélangé consistant en p-chloro-o-toluidine diazotée et en alpha-amino anthraquinone diazotée pour former un autre polymère lié à un chromogène.

Après filtration, les trois opérations donnent des polymères liés à un chromogène qui présente des nuances différentes.

Exemple 10. — On prépare le (4'-méthacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du (4'-méthacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque	3
Acrylate de glycidyle	10
Polyacrylamide	0,5
Peroxyde de benzoyle	0,3
Eau	86,3
	100,0

On effectue la polymérisation en deux heures à 65 °C et trois heures à 70 °C.

Après polymérisation, on filtre le polymère lié à un copulant qui a précipité et on le lave par une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium; on le disperse finement, sous agitation énergique, dans du méthanol aqueux contenant de l'hydroxyde de sodium. Le polymère lié à l'o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque ainsi obtenu est copulé avec de l'alpha-amino anthraquinone diazotée pour former le polymère lié à un chromogène.

Après copulation, on filtre ce polymère, on le lave avec 50 parties de méthanol et on le sèche à l'air.

Exemple 11. — On prépare le (4'-méthacrylamido-2'-chloro)-anilide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(4'-méthacrylamido-2'-chloro)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, sel de sodium ..	5
Méthacrylate de glycidyle	3
Itaconate de monoglycidyle et de monobutyle	2
Acrylate de butyle	13
Alkylbenzène sulfonate de sodium	0,5
Persulfate de potassium	0,2
Eau	76,3
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 10.

Après polymérisation, on ajoute au latex de polymère lié à un copulant obtenu ci-dessus 20 parties d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure de sodium. On copule ensuite le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque avec de la 2-éthylsulfonyle-5-trifluorométhylaniline diazotée pour former le polymère lié à un chro-

mogène. Après copulation on précipite ce polymère par 10 parties de sulfate de sodium et 100 parties de méthanol. On filtre le précipité et on le lave par 50 parties de méthanol.

Exemple 12. — On prépare le (3'-acrylamido)-anilide acétoacétique par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange suivant :

	Parties
(3'-acrylamido)-anilide acétoacétique ..	3
Acrylate de glycidyle ..	7
Monoacrylate d'éthylène glycol ..	1
Éther alkylrique de polyéthylène glycol ..	0,9
Persulfate d'ammonium ..	0,1
Eau ..	88
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 10.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à l'anilide acétoacétique avec de l'o-chloraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène. On ajoute ensuite 300 parties de méthanol pour précipiter ce polymère, on filtre le précipité, on le lave avec 100 parties d'eau et 50 parties de méthanol et on le sèche à l'air.

Exemple 13.

	Parties
Sel de sodium du (3'-vinylsulfonamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque ..	5
Itaconate de dilauryle ..	12
Acrylate d'octyle ..	3
4,6-bis-(N-butylméthylolamino)-2-vinyl-s-triazine ..	0,5
Alkylarylsulfonate de sodium ..	0,5
Persulfate de potassium ..	0,4
Sulfite de sodium ..	0,5
Eau ..	77,6
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 10.

Après polymérisation, on précipite le polymère lié à l'anhydride 2-hydroxynaphtoïque par addition de 300 parties de méthanol et 1 partie de sulfate de sodium sous agitation énergique. On filtre le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque, on le dissout dans 150 parties d'acétone et on coule la solution acétonique dans 100 parties d'hydroxyde de sodium aqueux à 10 %. On prépare le polymère lié à un chromogène par copulation du 2-aminodiphényle diazoté sur le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque.

Lorsque la copulation est terminée, on précipite le polymère lié à un chromogène par addition de 2 000 parties d'eau et 5 parties de sulfate de sodium. On filtre et on lave à l'eau.

Exemple 14. — On prépare le (3'-acrylamido)-anilide acétoacétique comme décrit dans l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(3'-acrylamido)-anilide acétoacétique	3
Acide acrylique	5
Acrylate de méthyle	1
Persulfate de potassium	0,2
Eau	90,8
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à un copulant avec de l'o-nitraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène.

Exemple 15. — On prépare le (4'-acrylamido)-anilide acétique sulfoné comme décrit dans l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange :

	Parties
(4'-acrylamido)-anilide acétoacétique sulfoné	3
Acide acrylique	6
Persulfate de potassium	0,1
Eau	90,9
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à un copulant avec de la m-nitraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène, qu'on précipite par addition de 400 parties de méthanol et 5 parties de chlorure de sodium. On filtre le précipité et on le lave par 50 parties de méthanol.

Exemple 16. — On prépare le (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque	4
Acrylamide	8
Itaconamide	2
Éther alkylarylique de polyéthylène glycol	0,2
Persulfate de potassium	0,3
Eau	85,5
	100,0

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on prépare le polymère lié à un chromogène par copulation du polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque obtenu ci-dessus avec la 4-chloro-2-anisidine diazotée.

Exemple 17. — On prépare le (4'-acrylamido)-anilide acétoacétique comme décrit dans l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(4'-acrylamido)-anilide acétoacétique ...	5
Monoacrylate d'éthylène glycol	9
Acrylate de méthyle	1
Persulfate d'ammonium	0,2

Eau	84,8
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

On prépare ensuite le polymère lié à un chromogène par copulation du polymère lié à un copulant avec l'o-nitro-p-anisidine diazotée. Après copulation, on précipite le polymère lié à un chromogène par addition de 500 parties de méthanol, on le filtre, on le lave avec 50 parties de méthanol.

Exemple 18. — On dissout 1,9 parties de 4-nitrophthalimide dans 95 parties d'acétone puis on ajoute 15,8 parties de pyridine. On ajoute ensuite goutte à goutte, en vingt minutes, à 0 °C, 12,6 parties de chlorure de l'acide méthacrylique.

Après cinq heures d'agitation, filtration et lavage, on obtient le N-méthacryloyl-(4-nitro)-phthalimide.

La réduction de ce composé par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique donne le N-méthacryloyl-(4-amino)phthalimide qu'on fait réagir avec le dicétène pour former l'amido-(N-méthacryloyl)-phthalimide 4-acétoacétique.

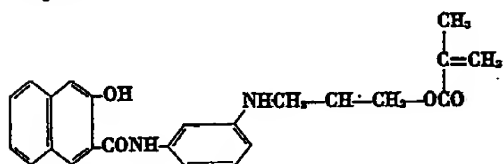
On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Amido-(4-méthacryloyl)-phthalimide 4-acétoacétique	5
Méthacrylate de méthyle	15
Alkylsulfate de sodium	0,5
Peroxyde benzoyle	0,2
Eau	79,3
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 10.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à l'amidophthalimide 4-acétoacétique avec l'o-nitro-p-chloraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène qu'on filtre et qu'on lave avec 50 parties d'eau.

Exemple 19. — On prépare un copulant polymérisable par addition possédant la structure ci-après :



par réaction du (3'-amino)-anilide 2-hydroxy-naphtoïque avec le méthacrylate de glycidyle.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Le copulant polymérisation par addition obtenu ci-dessus	4
Nitrile acrylique	13
Acrylate d'éthyle	2
Éther alkylphénylique de polyéthylène glycol	0,5

Alkybenzène sulfonate de sodium	0,2
Persulfate de potassium	0,2
Eau	79,8
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 8.

Le latex obtenu, qui contient le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque, est copulé avec la 4-chloro-6-benzamido-m-anisidine diazotée pour former le polymère lié à un chromogène.

Exemple 20. — On prépare le 5-méthacrylamidonaphtol-1 comme décrit dans l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du 5-méthacrylamidonaphtol-1	4
Monoacrylate de polyéthylène glycol ...	6
Acide méthacrylique	2
Persulfate de potassium	0,2
Eau	87,8
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

On précipite le polymère au naphtol par addition de 500 parties de méthanol et 3 parties de sulfate de sodium et on le filtre. On le redissout dans l'eau et on le copule avec l'acide aniline-p-sulfonique diazoté pour former le polymère lié à un chromogène.

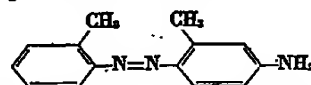
Exemple 21. — On prépare le 3-sulfo-6-acrylamidonaphtol-1 par le procédé de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du 3-sulfo-6-acrylamidonaphtol-1	2,5
Acrylamide	4,0
Acrylate de méthyle	0,5
Persulfate d'ammonium	0,1
Eau	92,2
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on précipite le polymère lié à un copulant par addition de 300 parties d'acétone et 2 parties de sulfate de sodium, on le filtre et on le copule avec le dérivé diazoté du composé aminé de formule :



Cette copulation donne le polymère lié à un chromogène.

Exemple 22. — On prépare le 7-méthacrylamidonaphtol-2 par le procédé de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du 7-méthacrylamidonaphtol-2	5
Méthacrylate de méthyle	10,0
Alkylarylsulfonate de sodium	0,5

Persulfate de potassium	0,2
Eau	84,3
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 8.

Après polymérisation, on divise le latex du polymère lié à un copulant en trois parties. On copule la première partie avec l'o-chloraniline diazotée et la seconde partie avec la p-chloro-o-toluidine diazotée pour former les polymères liés à un chromogène correspondant; et on copule la troisième partie avec le dérivé diazoté mélangé de l'o-chloraniline et de la p-chloro-o-toluidine pour former un autre polymère lié à un chromogène.

Exemple 23. — On fait réagir la 1-(m-aminophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone avec le chlorure de l'acide acrylique comme décrit dans l'exemple 1, on obtient la 1-(m-acrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
1-(m-acrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone	3
Acide acrylique	10
Oxyde de sodium	6
Persulfate de potassium	0,1
Eau	80,9
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on copule le polymère lié à la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone avec la 4-chloro-3-nitraniline diazotée pour former le polymère lié à un chromogène qu'on précipite par addition de 600 parties de méthanol et 5 parties de chlorure de sodium. On filtre le précipité, on le lave avec 50 parties de méthanol.

Exemple 24. — On introduit 14 parties de (3-amino)anilide 2-hydroxynaphtoïque et 8 parties d'anhydride itaconique dans 400 parties d'acétone et on fait réagir à 50 °C pendant trois heures. A la solution obtenue on ajoute 500 parties d'eau, ce qui provoque la précipitation du (3'-monoamide de l'acide itaconique)-anilide 2-hydroxynaphtoïque qu'on filtre et qu'on lave à l'acétone.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(3'-monoamide de l'acide itaconique)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, sel de sodium	2,5
Aminostyrène	4
Monométhacrylate d'éthylène glycol	4
Persulfate de potassium	0,5
Eau	89,0
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation en deux heures à 70 °C et trois heures à 80 °C.

Après polymérisation, on coule une solution

de 5-nitro-o-anisidine diazotée dans la solution du polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïde obtenu ci-dessus pour former le polymère lié à un chromogène.

Après la réaction de copulation, on précipite ce polymère par 500 parties de méthanol, on filtre et on lave au méthanol. On dissout 5 parties du polymère lié à un chromogène dans 95 parties d'eau, sous agitation énergique.

Dans cette solution maintenue sous faible pression, on introduit de l'oxyde d'éthylène sous pression et on le fait réagir avec les radicaux amino du polymère lié à un chromogène à raison de 20 moles d'oxyde d'éthylène par radical amino du polymère lié à un chromogène.

Exemple 25. — On prépare la 1-(p-méthacrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone à partir de la 1-(p-aminophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone et du chlorure d'acide méthacrylique conformément au mode opératoire de l'exemple 23.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
1-(p-méthacrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone	4
N-vinylpyrrolidone	15
2-vinyl-5-méthylpyridine	2
Solution à 30 % de peroxyde d'hydrogène	1
Solution à 28 % de peroxyde d'ammonium	0,5
Eau	77,5
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation en huit heures à 50 °C et deux heures à 60 °C. Après polymérisation, on copule la solution du polymère lié à la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone avec une solution de 2,5-dichloraniline diazotée pour former un polymère lié à un chromogène.

On filtre et on obtient une solution claire du polymère lié à un chromogène.

Exemple 26. — On prépare le (5'-méthacrylamido)-o-toluidine 2-hydroxynaphtoïque à partir du (5'-amino)-o-toluidine 2-hydroxynaphtoïque et du chlorure de l'acide méthacrylique conformément au mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(5'-méthacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque	3
Acrylate de butyle	6
Styrène	1
Anhydride maléique	2
Azobisisobutyronitrile	0,3
Monoacétate de l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol	87,7
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 9.

Après polymérisation, on introduit dans la solution 3 parties de diéthylène triamine et on fait réagir trois heures à 70 °C. On coule ensuite la solution dans 400 parties de méthanol conte-

nant 5 parties de solution aqueuse à 20 % de chlorure de sodium, le polymère lié à l'o-toluidine 2-hydroxynaphtoïque et animé précipite. On le filtre et on le lave au méthanol; le polymère lié à un copulant est ensuite dissous dans une solution aqueuse diluée d'acide acétique et mis à copuler avec l'o-anisidine-4-sulfodiéthylamide diazotée.

Exemple 27. — On prépare la (4'-monoamide maléique)-anilide 2-hydroxynaphtoïque comme décrit dans l'exemple 24.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du (4'-monoamide de l'acide maléique)-anilide 2-hydroxynaphtoïque	2,4
Itaconate de monométhyle, sel monosodique	3,8
Méthacrylamide	3
Persulfate de potassium	0,3
Eau	91,4
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on précipite le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque par addition d'une partie de chlorure de sodium et 200 parties d'acétone. On filtre le précipité, on le lave avec 30 parties d'acétone et on le sèche à l'air; on recueille le polymère lié à un copulant.

Exemple 28. — On prépare la 1-(itaconomonoamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone à partir de la 1-(p-aminophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone et de l'anhydride itaconique conformément au mode opératoire de l'exemple 24.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium de la 1-(itaconomonoamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone ..	2,3
Itaconate de diéthyle	4
Chlorure de vinylidène	3
Acétate de vinyle	2
Acrylamide	0,5
Acrylate de bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle	0,5
Éther alkylarylique de polyéthylène glycol	1
Persulfate de potassium	0,5
Eau	86,2
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation en émulsion en deux heures à 60 °C, trois heures à 70 °C et deux heures à 80 °C.

Après polymérisation, on filtre le latex obtenu sur une toile filtrante à grosses mailles; on recueille le latex du polymère lié à la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

Exemple 29. — On prépare le [m-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide acétoacétique par réaction du dicétène

avec la m-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy-aniline.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
[m-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide acétoacétique	3
Monoamide de l'itaconate de lauryle ...	3
Méthacrylamide	3
Alkylsulfonate de sodium	2
Persulfate de potassium	0,3
Eau	88,7
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on copule la dispersion aqueuse du polymère lié à un copulant avec une solution de 2-nitro-4-chloraniline diazotée. On précipite le polymère lié à un chromogène par addition de 500 parties de méthanol et une partie de chlorure de sodium. On filtre le précipité, on le lave avec 10 parties d'acétone et on le sèche à l'air.

On introduit 5 parties du polymère lié à un chromogène obtenu ci-dessus et 0,7 partie de paraformaldéhyde dans 95 parties d'une solution de pyridine contenant 2,7 parties de chlorhydrate de pyridine et on fait réagir à 80 °C pendant dix heures.

Après cette réaction, on distille pratiquement totalement la pyridine du solvant sous pression réduite; on ajoute au résidu une quantité d'acétone de 3 fois son volume initial pour provoquer la précipitation du polymère lié à un chromogène, qu'on filtre.

Exemple 30. — On prépare le (4'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1. On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium du (4'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque	3,4
Diamine N-N'-diméthylolitaconique	5
Monométhacrylate d'éthylène glycol	3
Persulfate de potassium	0,2
Eau	88,4
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 1.

Après polymérisation, on ajoute à la solution obtenue 60 parties d'une solution aqueuse à 10 % de bisulfite de sodium et on effectue une réaction de sulfonation de trente minutes à 60 °C.

Après filtration, on précipite dans le filtrat de polymère lié à un copulant par addition de 2 parties de chlorure de sodium et 500 parties de méthanol. On filtre le précipité, on le lave avec 10 parties d'acétone et on le sèche à l'air.

Exemple 31. — On prépare le [3'-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-

anilide 2-hydroxynaphtoïque par réaction du chlorure de l'acide 2-hydroxynaphtoïque sur la 3'-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy-anilide.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
[3'-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide 2-hydroxynaphtoïque	3
Méthacrylate de butyle	8
Méthacrylate de N,N-diméthylamino-éthyle	2
Azobisisobutyronitrile	0,3
Éther monoéthylique de l'éthylène glycol	86,7
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 9.

Après polymérisation, on coule la solution obtenue ci-dessus dans 500 parties d'eau, ce qui provoque la précipitation du polymère lié à un copulant. On filtre le précipité, on le lave au méthanol et on le sèche à 45 °C pendant douze heures. On obtient le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque.

Exemple 32. — On prépare le (4'acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque par le mode opératoire de l'exemple 1.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
(4'acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque	3
Acide acrylique	5
Azobisisobutyronitrile	0,1
Éther monoéthylique de l'éthylène glycol	91,9
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 9.

Après polymérisation, on coule la solution obtenue dans 500 parties de trichloréthylène, ce qui provoque la précipitation du polymère lié à un copulant, qu'on filtre, qu'on lave au trichloréthylène et qu'on sèche à l'air; on obtient le polymère lié à l'o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque.

Exemple 33. — On prépare le [4'-(gamma-acryloyloxy-bêta-hydroxyloxyloxy-n-propyl)-oxy]-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque par réaction du chlorure de l'acide 2-hydroxynaphtoïque sur la 4-(gamma-acryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy-o-toluidine.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
[4'-(gamma-acryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque	1
Acrylate de méthyle	1
N-méthylolacrylamide	2,5
Acide acrylique	2,5
Azobisisobutyronitrile	0,1

Éther monoéthylique de l'éthylène glycol	94,9
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation comme décrit dans l'exemple 9.

Après polymérisation, on coule la solution obtenue dans 400 parties de trichloréthylène, ce qui provoque la précipitation du polymère lié à un copulant. On filtre le précipité, on le lave au trichloréthylène et on le sèche à l'air; on obtient le polymère lié à l'o-toluidide 2-hydroxynaphtoïque.

Exemple 34. — On prépare le (4'-vinyl) anilide 2-hydroxynaphtoïque par réaction du chlorure de l'acide 2-hydroxynaphtoïque sur le 4-amino-styrène.

On prépare ensuite le mélange ci-après :

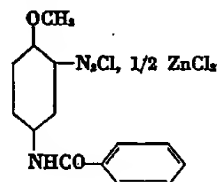
	Parties
(4'-vinyl) anilide 2-hydroxynaphtoïque ..	6
Acrylate d'éthyle	7
Acrylate de butyle	3
Azobisisobutyronitrile	1,5
Méthyléthylcétone	82,5
	<u>100,0</u>

On effectue la polymérisation en six heures à 75-80 °C. Après polymérisation, on coule la solution obtenue dans 2 000 parties d'eau, sous agitation énergique, ce qui provoque la précipitation du polymère lié à un copulant qu'on filtre, qu'on lave et qu'on sèche à 50 °C pendant dix heures. On recueille le polymère lié à l'anilide 2-hydroxynaphtoïque. On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Polymère lié à un copulant obtenu ci-dessus	3,8
Acrylate d'éthyle	23,0
Acrylate de butyle	11,5
Acrylamide	0,3
Éther alkylque de polyéthylène glycol ..	5,0
Persulfate de potassium	0,4
Eau	56,0
	<u>100,0</u>

On dissout le polymère lié à un copulant dans l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle; on introduit ensuite les autres composants, sous agitation, dans le récipient de polymérisation. La polymérisation en émulsion dure neuf heures à 50-60 °C.

Après polymérisation, on ajoute une pâte aqueuse du sel de diazonium stabilisé de formule ci-après et on copule avec le latex contenant le polymère lié à un copulant :



Après filtration sur un tissu filtrant à grandes mailles on recueille le latex de polymère lié à un chromogène.

Exemple 35. — On prépare la 1-(o-sulfo-p-acrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone par le mode opératoire de l'exemple 23. On prépare ensuite le mélange ci-après :

	Parties
Sel de sodium de la 1-(o-sulfo-p-acrylamidophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone .	1
Acrylate d'éthyle	10
Méthacrylate de méthyle	5
Éther alkylque de polyéthylène glycol	3
Persulfate de potassium	0,1
Eau	80,9
	100,0

On effectue la polymérisation à 70-75 °C en huit heures. Après polymérisation, on ajoute une pâte aqueuse du sel double de chlorure de zinc du chlorure d'o-nitrophényl diazonium et on copule avec le latex du polymère lié à un copulant.

On filtre sur tissu filtrant à grandes mailles et on obtient le polymère lié à un chromogène.

Exemple 36. — On mélange les composants suivants :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène obtenu dans le premier stade de la préparation de l'exemple 3	35,0
Éther alkylque de polyéthylène glycol .	1,0
Essence de térébenthine	64,0
	100,0

Le mélange ainsi obtenu est agité vigoureusement dans un mélangeur-homogénéiseur, on obtient une émulsion du type huile-dans-l'eau utilisable comme pâte d'impression pour les matières textiles. Cette émulsion est appliquée en impression sur un tissu à l'aide d'une machine à imprimer du type à gravure, séchée sur cylindre chauffé à 130 °C pendant cinq minutes à l'air, on obtient un tissu portant des impressions claires qui possède une forte résistance à l'abrasion, au lavage et aux solvants organiques.

Exemple 37. — Dans un appareil à réaction, on prépare par polymérisation en émulsion un latex à environ 28 % de résine à l'aide des composants ci-après :

	Parties
N-méthylolacrylamide	2,0
Acrylate de butyle	13,0
Chlorure de vinylidène	13,0
Hydroxyde de sodium	0,2
Phosphate de potassium	0,8
Alkylarylsulfonate de sodium	0,95
Persulfate de sodium	0,05
Eau	70,00
	100,00

On mélange ensuite les composants suivants :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène obtenu dans l'exemple 5	30
Latex préparé ci-dessus	10
Éther de polyéthylène glycol du nonyl-phénol	1
Essence de térébenthine	59
	100

Le mélange obtenu est soumis à agitation violente dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une émulsion du type huile-dans-l'eau destinée à être utilisée comme pâte d'impression pour des matières textiles.

On imprime l'émulsion sur tissu à l'aide d'une machine à imprimer, on sèche sur cylindre chauffé à la vapeur et on chauffe à 130 °C pendant cinq minutes à l'air; on obtient un tissu portant des impressions claires qui possèdent une haute résistance à l'abrasion, au lavage et aux solvants organiques.

Exemple 38. — On prépare une pâte de polymère lié à un chromogène et insoluble par précipitation de la solution de polymère lié à un chromogène obtenue dans l'exemple 3. La précipitation est effectuée par acidification à l'acide chlorhydrique ou par addition d'une solution aqueuse de chlorure de baryum.

On mélange ensuite les composants ci-après :

	Parties
La pâte de polymère lié à un chromogène et insoluble obtenue ci-dessus	80
Éther de polyéthylène glycol du nonyl-phénol	20
	100

On soumet le mélange à agitation vigoureuse dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une bouillie de polymère lié à un chromogène dispersable à l'eau.

On mélange ensuite les composants suivants :

	Parties
Le polymère lié à un chromogène dispersable à l'eau obtenu ci-dessus	10
Le latex préparé dans l'exemple 24	27
Solution aqueuse à 2 % d'hexaméthylène-bis-éthylène urée	3
Essence de térébenthine	60
	100

On soumet ce mélange à agitation vigoureuse dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une émulsion du type huile-dans-l'eau utilisable comme pâte d'impression pour des matières textiles.

On applique cette émulsion en impression sur un tissu à l'aide d'une machine à imprimer, on sèche sur cylindre chauffé à la vapeur et on chauffe à 130 °C pendant cinq minutes à l'air; on obtient un tissu portant des impressions claires et qui possèdent une haute résistance à l'abrasion, au lavage et aux solvants organiques.

Exemple 39

	Parties
Méthacrylate de glycidyle	4,0
Acrylamide	1,0
Acrylate de butyle	25,0
Alkylarylsulfonate de sodium	0,9
Persulfate d'ammonium	0,1
Eau	69,0
	<u>100,0</u>

On fait réagir les composants ci-dessus à 70-80 °C pendant six heures dans un récipient à polymérisation en émulsion. Le latex obtenu contient environ 28 % de résine.

On mélange ensuite les composants suivants :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 7	25
Le latex préparé ci-dessus	5
Essence de térébenthine	70
	<u>100</u>

Le mélange est soumis à agitation violente dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une émulsion du type huile-dans-l'eau utilisable comme pâte d'impression pour les matières textiles.

On applique cette émulsion en impression sur un tissu à l'aide d'une machine à imprimer à tamis de soie, on sèche sur cylindre chauffé à la vapeur, on plonge le tissu dans une solution aqueuse à 0,2 % d'hydroxyde de sodium, on le chauffe et on le sèche; on obtient un tissu portant des impressions claires qui possèdent une haute résistance à l'abrasion, au lavage et aux solvants organiques.

Exemple 40. — On mélange les composants suivants :

	Parties
Solution du polymère lié à un chromogène obtenu dans l'exemple 2	25
Solution aqueuse à 2% d'hexaméthylène bis-éthylène urée	5
Éther alkylque de polyéthylène glycol	1
Essence de térébenthine	59
	<u>100</u>

On soumet le mélange à agitation violente dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une émulsion du type huile-dans-l'eau utilisable comme pâte d'impression pour les matières textiles.

Cette émulsion est appliquée en impression sur les fils de chaîne prévus pour un tissu à l'aide d'une machine à imprimer à tamis, séchée sur cylindre chauffé à la vapeur et soumise à un chauffage. On tisse ensuite les fils de chaîne avec des fils de trame blancs ou colorés; on obtient un tissu imprimé polychrome magnifique portant des impressions claires qui possèdent une haute résistance aux agents chimiques et des propriétés physiques remarquables.

Exemple 41. — On mélange les composants suivants :

	Parties
Chlorure stanneux	5
Urée	3
Eau	31
Éther de polyéthylène glycol du nonyl-phénol	1
Essence de térébenthine	60
	<u>100</u>

On agite le mélange dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une émulsion du type huile-dans-l'eau utilisable comme pâte d'impression résistante.

	Parties
On mélange les composants suivants :	
Émulsion huile-dans-l'eau ci-dessus	90
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 5	10
	<u>100</u>

Le mélange constitue une pâte d'impression colorée et résistante.

Cette pâte est appliquée en impression sur un tissu qui a été plongé au préalable dans une solution de Naphtol AS et séchée sur un cylindre chauffé à la vapeur. Le tissu est ensuite coloré dans une solution de révélateur et lavé. Après élimination de l'excès de Naphtol AS par une solution aqueuse à 0,2 % d'hydroxyde de sodium, on lave le tissu coloré et on le sèche sur cylindre chauffé à la vapeur; on obtient un tissu teint de couleur brillante qui possède une haute résistance à l'abrasion, au lavage et aux solvants organiques.

Exemple 42. — On mélange les composants suivants :

	Parties
Solution aqueuse à 5 % de méthylcellulose	50
Solution à 10 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 1	20
Pâte d'oxyde de zinc 1 : 1	20
Eau	10
	<u>100</u>

La pâte d'impression résistante ainsi obtenue est appliquée sur un tissu, en impression. Après séchage et traitement à la chaleur, on plonge le tissu dans une solution de foulardage d'aniline consistant en les composants suivants :

	Parties
Solution aqueuse à 3 % de méthylcellulose	8
Huile d'aniline	0,55
Sel d'aniline	8,5
Ferrocyanure de potassium	5,4
Chlorate de sodium	2
Eau	74,6
	<u>100,00</u>

On sèche le tissu sur cylindre chauffé à la vapeur pendant quinze minutes puis on le

traite par une solution de bichromate de sodium à 50 °C. Après lavage et ébullition, on obtient un tissu teint en une nuance claire et résistante.

Exemple 43. — On mélange les composants suivants sous forme d'une pâte :

	Parties
Ammoniaque	2
Eau	32
Éther de polyéthylène glycol de l'octyl-phénol	1
Essence de térébenthine	65
	100

On mélange ensuite les composants suivants :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 16	10
Pâte préparée ci-dessus	75
Solution de « Rongalite » (1 : 1)	15
	100

On applique ensuite le mélange en impression sur un tissu teint au préalable par un colorant direct; on sèche le tissu sur cylindre chauffé à la vapeur, on le soumet à un chauffage de cinq à quinze minutes dans les conditions habituelles de traitement à la vapeur, on le lave et on le sèche; on obtient un tissu imprimé remarquable, de nuance brillante qui possède une excellente résistance aux agents chimiques et des propriétés physiques supérieures.

Exemple 44. — On prépare une pâte d'impression avec les composants suivants :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène obtenu dans l'exemple 1	35
Éther alkylique de polyéthylène glycol	1
Essence de térébenthine	64
	100

On applique cette pâte d'impression sur un tissu nettoyé et blanchi; après séchage sur cylindre chauffé à la vapeur, on applique en impression un mélange des composants suivants :

	Parties
Colorant Rapidogène (rouge)	5
Méthanol	5
Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 38° Bé	3
Eau	12
Solution aqueuse à 5 % de méthylcellulose	75
	100

On chauffe ensuite le tissu dans un appareil à vieillissement rapide pour provoquer le développement de la coloration. Après lavage, savonnage, lavage et séchage, on obtient un tissu décoré en deux couleurs.

Exemple 45. — On mouille à l'eau un tissu mixte de fibres de téréphtalate et de fibres de coton puis on le plonge dans un Jigger garni

d'une solution du polymère lié à un chromogène obtenu dans l'exemple 6 dans 200 litres d'eau (rapport 1 : 4). On teint à température élevée jusqu'à ce qu'on obtienne la nuance voulue.

Après teinture, on lave le tissu et on le sèche sur cylindre chauffé à la vapeur puis on le chauffe à 130 °C pendant cinq minutes; on obtient un tissu imprimé en nuance claire possédant une haute résistance à l'abrasion, au lavage et aux solvants organiques.

Exemple 46. — On mélange 95 parties d'une solution aqueuse à 3 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 16 et 5 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'un condensat mélamine-formaldéhyde avec une quantité d'eau représentant 20 fois leur volume. La solution obtenue est utilisée comme bain de teinture à 130 °C en cinq minutes sur un fil de coton raffiné et blanchi; on obtient un fil imprimé splendide possédant d'excellentes propriétés chimiques et d'excellentes propriétés de résistance.

Exemple 47. — On mélange les composants suivants :

Latex de polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 3	30
Éther de polyéthylène glycol d'alcool laurylique	1
Essence de térébenthine	39
Solution à 50 % dans le xylène d'une résine alkyde grasse	30
	100

Le mélange est soumis à agitation vigoureuse dans un mélangeur-homogénéiseur; on obtient une pâte d'impression du type huile-dans-l'eau.

On applique cette pâte en impression sur une étoffe non tissée préparée à l'aide de liants variés et de fibres synthétiques telles que des fibres de polyacrylonitrile, de polyamides, de polyester, etc.; et des fibres naturelles telles que des fibres de coton. On sèche ensuite les étoffes sur un cylindre chauffé à la vapeur et on les chauffe à 130 °C pendant cinq minutes dans l'air; on obtient une étoffe non tissée imprimée en nuance claire et brillante possédant d'excellentes propriétés chimiques et physiques.

Exemple 48. — On prépare 3 parties de pâte à papier par dispersion totale à la pile et on complète à volume final de 100 parties par addition d'eau.

On mélange ensuite la dispersion avec 10 parties d'un mélange consistant en savon résinique, oxyde de titane, et solution aqueuse à 5 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 2; par réglage du pH de la dispersion de pâte en milieu légèrement acide (4,5-5,0) à l'aide de 0,2 partie de sulfate d'aluminium, on provoque la fixation du polymère

lié à un chromogène. On transforme ensuite à la machine à papier en un papier coloré au poids de 130 g/m².

Le mode opératoire utilisé dans cet exemple permet d'accroître dans une mesure considérable le rendement des matières de charge comparativement au rendement habituellement observé dans la fabrication usuelle de papier coloré.

Simultanément, la qualité du papier est améliorée et les dégradations provoquées habituellement par les charges aux pigments sont supprimées.

Exemple 49. — On soumet à agitation énergétique dans un mélangeur un mélange des composants suivants :

Latex préparé comme décrit dans l'exemple 36	80
Solution à 10 % du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 28	20
	100

On applique le mélange de manière homogène sur une nappe de fibres réparties au hasard, et consistant en 75 % de fibres de nylon et 25 % de fibranne; on sèche la nappe fibreuse à 130 °C pendant dix minutes; on obtient une étoffe non-tissée, résistante et agréablement colorée, qui possède d'excellentes propriétés.

Exemple 50. — On mélange 358 parties de solution aqueuse à 4,8 % d'hydroxyde de sodium et 80 parties de xanthate de cellulose. On ajoute à cette solution 10 parties de la solution à 5 % du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 1 et 0,3 partie d'oxyde de titane; après filtration et élimination des mousses, on file dans un bain de coagulation de type usuel et on étire la fibre dans un second bain à 80-90 °C. Après lavage et séchage à 50 °C pendant trois heures, on obtient une rayonne visqueuse.

Ce mode opératoire permet d'éliminer totalement des inconvénients tels que la chute du pigment dans le bain de coagulation ou les limitations imposées à la dimension de particule susceptible d'être utilisée.

Exemple 51. — On introduit dans un dissolvant 80 parties d'alcool polyvinylique totalement exempt d'acétate de sodium et on en prépare une solution à 15 % par addition de 453 parties d'eau. La dissolution complète de l'alcool polyvinylique peut être obtenue soit par réglage du pH en milieu légèrement alcalin (pH 8 à 9) soit par chauffage de dix à quinze heures à 60-80 °C.

On agite énergiquement la solution obtenue avec 10 parties d'une solution à 5 % du polymère lié à un chromogène obtenu dans l'exemple 16; on obtient une solution homo-

gène.

Après filtration et élimination des mousses, on file cette solution dans un bain de coagulation, on la chauffe à 200-300 °C pendant quelques minutes et on l'acétalise; on obtient ainsi une fibre polyvinylique colorée.

Le mode opératoire de cet exemple permet d'éliminer totalement des inconvénients tels que la chute du pigment dans le bain de coagulation ou les limites imposées à la dimension de particule.

Exemple 52. — On mélange 5 parties d'une solution à 10 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 19 dans la diméthylformamide et 95 parties d'une solution à 10 % de nitrile polyacrylique dans la diméthylformamide; on obtient une solution homogène.

On file cette solution et on obtient un fil coloré de nuance claire dans une opération classique de filage au mouillé. Le fil de nitrile polyacrylique obtenu, transparent, présente un aspect remarquable.

Exemple 53. — On prépare une encre d'impression pour pellicule de cellulose ou de polyéthylène à partir des composants ci-après :

	Parties
Solution à 80 % du polymère lié à un chromogène et soluble à l'huile décrit dans l'exemple 4	10
Condensat de polyamide	30
Butanol	30
Toluène	30
	100

Le polymère lié à un chromogène, constitué d'une résine autoréticulable fixe un grand nombre de molécules de pigment sous forme de particules de pigment. Par suite, les impressions colorées obtenues par impression en gravure possèdent d'excellentes propriétés de résistance au frottement et aux solvants.

Exemple 54

	Parties
Le polymère lié à un chromogène de l'exemple 13	27,9
Sulfate de baryum	13,1
Vernis pour encre d'impression	59,0
	100,0

On prépare à partir de la composition ci-dessus une encre d'impression en offset par mélange sur laminoir à 3 cylindres.

Le polymère lié à un chromogène, qui est constitué d'une résine autoréticulable, fixe un grand nombre des molécules de pigment. En outre, comme il contient dans sa structure un groupe organophile, la couleur se disperse correctement dans un vernis pour encre d'impression. L'encre d'impression ainsi obtenue possède une puissance tinctoriale remarquable et une bonne aptitude à l'impression. On obtient par impression en offset des impressions colorées

possédant une excellente solidité au frottement et d'autres propriétés physiques et chimiques avantageuses.

Exemple 55. — On prépare une encre d'impression en émulsion du type huile-dans-l'eau à partir de la composition ci-après :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène décrit dans l'exemple 5 ..	35
Éther alkylique de polyéthylène glycol	1
Xylène	64
	100

Cette émulsion est imprimée sur papier par impression en gravure ; on obtient une impression d'aspect remarquable après chauffage à sec. La couleur est solidement fixée sur les fibres du papier par réaction avec ces fibres, de sorte que le papier imprimé possède d'excellentes propriétés de résistance au maculage, au frottement et aux solvants.

Exemple 56. — On obtient une encre d'impression à base aqueuse par mélange soigné des composants suivants dans un moulin colloïdal :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène décrite dans l'exemple 7	35
Gomme arabique	50
Eau	15
	100

Cette encre d'impression sert à l'impression d'un papier peint pour revêtement de murs, par la technique d'impression flexographique. Après chauffage du papier à sec, le colorant est fixé solidement sur les fibres du papier en raison de sa réaction avec ces fibres ; le papier ainsi imprimé possède d'excellentes propriétés de résistance au maculage, au frottement et aux solvants.

Exemple 57. — On pulvérise uniformément une solution à 5 % du polymère lié à un chromogène décrit dans l'exemple 12 dans un mélange xylène/acétate de cellosolve/méthyl-éthylcétone 4 : 3 : 3 sur la surface d'un cuir à l'aide d'un pistolet à haute pression ; on sèche le cuir à l'air, on obtient un cuir coloré.

Exemple 58

	Parties
Solution à 8 % du polymère lié à un chromogène décrit dans l'exemple 3	35,0
Éther alkylique et polyéthylène glycol	1,0
Essence de térébenthine	64,0
	100,0

On mélange les composants ci-dessus et on les soumet à agitation énergique dans un mélangeur-homogénéiseur ; on obtient une pâte d'impression en émulsion du type huile-dans-l'eau.

On imprime cette pâte sur du cuir dégraissé. Après séchage du cuir à l'air à 40 °C, on obtient un cuir imprimé.

Exemple 59. — On prépare une solution de 10 parties du polymère lié à un chromogène décrit dans l'exemple 6 dans 200 parties d'eau.

On plonge du cuir dégraissé dans cette solution à température ambiante pendant cinq minutes. Après séchage du cuir à 40 °C, le cuir teint par trempage possède une excellente solidité, des propriétés supérieures à celles d'un cuir obtenu par une technique classique ; un seul traitement à la calandre lui donne un grain plus régulier. Comme on peut le constater dans le présent exemple, la température de teinture peut être relativement basse dans l'invention comparativement à la température observée dans une technique classique, et par conséquent l'opération est beaucoup plus économique.

Exemple 60. — On mélange ensemble, pour la préparation d'une encre à tampon, un polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 17, de la glycérine en quantité de 2 fois environ le poids du polymère, et des additifs appropriés et connus en soi.

Les dessins ou modèles imprimés sur papier ou tissu à l'aide de cette encre par des techniques d'impression bien connues possèdent d'excellentes propriétés de résistance physiques et chimiques.

Lorsqu'on remplace le polymère lié à un chromogène de l'exemple 17 par celui de l'exemple 21, on obtient une coloration similaire.

Exemple 61. — On prépare le mélange suivant :

	Parties
La poudre de polymère lié à un chromogène et soluble à l'huile préparée comme décrit dans l'exemple 13	80
Huile de lin	20
	100

Le mélange est ensuite malaxé ; on obtient une peinture à l'huile qui possède une excellente dispersabilité, une concentration suffisante et un beau brillant. Les revêtements obtenus à l'aide de cette peinture ont des nuances brillantes et une excellente solidité au frottement.

Exemple 62. — On mélange les composants ci-après :

	Parties
Solution à 10 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 14.	50
Solution aqueuse à 30 % de gomme arabique	30
Glycérine	20
	100

On obtient ainsi une peinture à l'eau qu'on dilue avec une quantité d'eau suffisante avant application. Les peintures obtenues sur papier à l'aide de cette composition ont une excellente

solidité au frottement, due au fait que le polymère lié à un chromogène a réagi avec la cellulose du papier et s'est fixé au papier. Les peintures obtenues ont des nuances brillantes et une excellente résistance chimique.

Exemple 63. — On mélange ensemble dans un dissolvant 10 parties du polymère lié à un chromogène et soluble à l'huile préparé dans l'exemple 4, 30 parties de résine alkyle, 35 parties de butanol et 25 parties de toluène; on obtient une encre pour impression sur bois dur.

Cette encre est appliquée sur des plaques de bois dur déjà revêtues d'une bonne couche d'apprêt, par une machine à imprimer à gravure en offset. On sèche les plaques à l'air et on les chauffe à l'air chaud; on obtient des plaques colorées possédant d'excellentes propriétés de coloration et une bonne solidité au frottement.

Dans la technique classique d'impression sur planche de bois dur, il faut appliquer sur la surface imprimée un revêtement extérieur de résine transparente. Dans le procédé de l'invention; on obtient des impressions possédant d'excellentes solidités au frottement sans qu'il soit nécessaire de réaliser le revêtement final à la résine transparente.

Exemple 64. — On plonge des copeaux de bois dans une solution aqueuse de polymère lié à un chromogène de l'exemple 8 et on le sèche; on obtient des copeaux colorés possédant une excellente résistance chimique.

Exemple 65. — On applique sur un produit de bois, par pulvérisation uniforme à l'aide d'un pistolet à haute pression, la solution du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 11 dans le mélange xylène/éthylcellosolve/méthyléthylcétone 2:1:1.

Après séchage du produit de bois à l'air, on obtient un produit coloré dont la couleur possède une excellente solidité.

Exemple 66. — On prépare une émulsion d'acétate de polyvinyle par polymérisation des composants suivants :

	Parties
Solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinyle	200
Acétate de vinyle	100
Persulfate de potassium	0,7
Phtalate de diméthyle	10
	310,7

On mélange avec l'émulsion d'acétate de polyvinyle obtenue ci-dessus 9 parties d'oxyde de titane, 10 parties d'eau et 5 parties d'une solution aqueuse à 5 % de phosphate de sodium; on obtient une peinture blanche à base d'acétate de polyvinyle obtenu par polymérisation en émulsion. Après addition à cette peinture d'un polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 3, on applique la peinture

en émulsion au produit de bois; on obtient un produit coloré présentant un aspect remarquable et une excellente durabilité.

Exemple 67. — On mélange 6 parties de caséine et 10 parties d'amidon avec 30 parties d'eau. On laisse gonfler l'amidon et la caséine puis on ajoute 20 parties de solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium et on chauffe à 60 °C; la caséine et l'amidon se dissolvent complètement et on obtient une solution claire.

On ajoute à cette solution 50 parties d'une solution aqueuse à 3 % d'oléate de sodium; on obtient une solution concentrée de peinture à la caséine soluble. On mélange à cette peinture, sous agitation, le polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 7.

On se sert de la peinture colorée ainsi obtenue pour peindre des copeaux de bois qu'on sèche à l'air; on obtient des copeaux de bois colorés possédant une excellente durabilité.

Exemple 68. — On dissout 1 partie du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 9 dans 6 parties d'éthylcellosolve et on mélange avec 17 parties d'une solution de résine acrylique thermodurcissable à 40 % dans le mélange xylène/méthyléthylcétone 1:1 et 3 parties d'une solution à 50 % de résine époxydée dans l'acétate de cellosolve.

Après dilution à la viscosité appropriée, on applique la peinture obtenue par pulvérisation sur une plaque d'acier. On chauffe à 150 °C pendant trente minutes; on obtient une plaque d'acier possédant un revêtement transparent et coloré qui possède d'excellentes résistances aux épreuves mécaniques.

Exemple 69. — On fait bouillir pendant quatre heures à 40-45 °C un mélange de 300 parties de formaldéhyde à 38 % et 100 parties d'urée. Après évaporation de l'humidité, on distille le mélange sous pression réduite; le résidu de distillation est un condensat collant, et transparent qu'on dissout dans l'alcool; cette solution de résine est ensuite appliquée sur des planches.

On plonge la planche supérieure dans la solution de résine dans laquelle on a dissous au préalable un polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 1. On sèche la planche à l'air et on applique sur cette planche d'autres planches, pour former un article stratifié qu'on comprime à 130 °C sous une pression de 105 kg/cm²; on obtient une plaque stratifiée colorée possédant d'excellentes propriétés.

Exemple 70. — On mélange jusqu'à homogénéité 90 parties d'un latex de caoutchouc réglé à la teneur de 25 % de caoutchouc par addition d'eau et 10 parties du latex coloré préparé comme décrit dans l'exemple 3; on obtient ainsi un latex de caoutchouc coloré.

Par coagulation et traitement subséquent selon des techniques connues, on obtient un caoutchouc coloré présentant un aspect remarquable.

Dans cette opération, la réticulation du caoutchouc brut est accélérée par la chaleur de vulcanisation dans une mesure telle que le caoutchouc obtenu ne présente aucune des traces de dégradation et d'oxydation fréquentes dans les techniques connues de coloration.

Exemple 71. — On mélange les composants suivants :

Polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 13 1 partie
Huile de traitement pour caoutchouc 1 partie

On mélange ensuite cette composition sur laminoir à 2 cylindres avec 100 parties de caoutchouc brut; on obtient une feuille de caoutchouc colorée présentant un aspect remarquable.

Dans cette opération, le caoutchouc est porté par dégagement de chaleur à une température de 100 à 130 °C au cours du laminage. L'opération demande environ quinze minutes et par conséquent la réticulation du caoutchouc est considérablement accélérée. Cette réticulation rapide contribue au renforcement du caoutchouc et également à l'élimination des dégradations et des oxydations.

Exemple 72. — On mélange 95 parties de xylène/acétate de butyle 1:1 avec 5 parties du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 10; on obtient une solution colorée qu'on applique uniformément par pulvérisation au pistolet à haute pression sur la surface d'une paroi de ciment bien sèche; on laisse sécher à l'air; la paroi de ciment est alors colorée.

Cette technique de coloration permet d'appliquer sur la surface d'une paroi de ciment une coloration remarquable possédant un excellent pouvoir couvrant. Ainsi donc, les solutions colorantes du type de celles du présent exemple sont utilisables avec avantages pour la coloration de matières consistant en ciment, en ardoise, en mortier, etc.

Exemple 73. — On prépare le mélange ci-après :

	Parties
Méthacrylate de méthyle	150
Azobisisobutyronitrile	0,4
Poudre de polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 18	0,1
	<hr/> 150,5

On dissout la poudre de polymère et l'azobisisobutyronitrile dans le méthacrylate de méthyle. Après chauffage à 80 °C pendant dix minutes, on refroidit la solution et on filtre.

La solution sirupeuse ainsi obtenue est coulée entre 2 plaques de verre disposées parallèlement et le tout maintenu au bain-marie à 50 °C; le monomère polymérise entre les plaques et on obtient une plaque de polyméthacrylate de méthyle colorée.

Exemple 74. — On prépare le mélange ci-après :

Polyméthacrylate de méthyle	150
Poudre de polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 18	0,1
	<hr/> 150,1

Le mélange est effectué au tambour jusqu'à homogénéité; l'introduction de ce mélange dans une machine à mouler sous pression donne un polyméthacrylate de méthyle moulé uniformément coloré.

Exemple 75. — On mélange 1 000 parties d'acides gras et 1 partie du polymère lié à un chromogène décrit dans l'exemple 15. On fabrique avec ce mélange un savon conformément à la technique classique de fabrication du savon, à savoir par saponification, relargage, refroidissement et découpage; on obtient un savon coloré.

On peut effectuer une opération de coloration similaire en remplaçant le polymère lié à un chromogène de l'exemple 15 par celui de l'exemple 20.

Exemple 76. — On dissout 2 parties du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 22 dans 3 parties d'alcool benzylique et on ajoute les additifs appropriés bien connus, de manière à former une encre de stylographe à bille.

Dans les encres connues pour stylographe à bille, il se forme au bout de longues durées de conservation des cristaux de colorant qui grossissent. Dans l'encre de cet exemple, ce phénomène ne se produit pas. L'écriture réalisée à l'aide de cette encre ne dégorge pas dans les huiles et les graisses ce qui constitue une propriété avantageuse pour les encres de stylographe à bille.

Exemple 77. — On mélange jusqu'à homogénéité 4 parties d'une solution aqueuse à 0,5 % du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 24 avec 96 parties d'une solution aqueuse à 20 % d'un détergent tel qu'un alkylbenzène sulfonate de sodium contenant 3 parties de sulfate de sodium. On sèche cette solution dans un atomiseur; on obtient une poudre détergente colorée.

Exemple 78. — On instille dans un stylographe du type à plume de feutre une solution claire du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 25 et de l'éthylène glycol qui est un additif bien connu.

Cette encre pour stylographe à plume de feutre, de type aqueux, est également utilisable dans un stylographe du type à plume en filament de nylon.

Exemple 79. — On plonge un tissu de coton blanc dans un bain de teinture consistant en les composants suivants :

	Parties
Solution aqueuse acide à 2 % du polymère lié à un chromogène préparé dans l'exemple 26	98
Diacétate de N,N,N',N'-tétraglycidylhexaméthylène diamine	0,5
Eau	1,5
	100,0

On retire le tissu du bain de teinture, on l'introduit dans une solution aqueuse à 0,3 % d'hydroxyde de sodium, on rince à l'eau et on sèche. Après ce traitement, on obtient un tissu coloré possédant d'excellentes propriétés de solidité au lavage et au frottement.

Exemple 80. — On mélange 5 parties du polymère lié à un copulant préparé comme décrit dans l'exemple 27 avec 10 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium et on dilue à l'eau jusqu'à volume final de 100 parties.

On mélange alors cette solution avec 4 parties d'une solution aqueuse à 50 % d'hexaméthylolmélamine et 20 parties d'un latex (à 40 % de matières solides), d'un copolymère acrylate d'éthyle-styrène-N-méthylolacrylamide (80 : 18 : 2).

On foularde un tissu de polyester blanc à l'aide d'un bain du mélange ci-dessus pendant dix minutes, on essore sur cylindres et on sèche à l'air. On plonge ensuite le tissu imprégné du polymère lié à un copulant pendant trente minutes dans un bain de révélateur contenant du 4,4'-diaminodiphényle diazoté.

Le tissu développé est ensuite essoré sur cylindres, rincé à l'eau et séché sur cylindre chauffé à la vapeur. Après durcissement à 140 °C pendant cinq minutes, on obtient un tissu de polyester coloré possédant d'excellentes propriétés.

Exemple 81. — On prépare dans un mélangeur efficace un mélange des composants suivants :

	Parties
Un latex du polymère lié à un copulant préparé comme décrit dans l'exemple 28	90
Éther diglycidique du polyéthylène glycol	1
Hexaméthylène diamine	2
Hydroxyde de sodium	0,1
Eau	6,9
	100,0

On plonge ensuite dans un bain du mélange ci-dessus contenant le latex de polymère lié à un copulant une nappe de fibres réparties au hasard et consistant en fibres courtes de polyester, d'acétate de cellulose et de rayonne viscosse. On essore le tissu imprégné sur cylindres et on le sèche à 130 °C pendant cinq minutes. On obtient une étoffe non tissée qu'on plonge pendant trente minutes dans un bain de révélateur contenant le sel double de chlorure de zinc de 4-chlorodiphényléther-2-diazonium.

On essore le tissu développé sur cylindres, on le rince à l'eau et on le sèche sur cylindre chauffé à la vapeur. Après durcissement à 140 °C pendant deux minutes, on obtient une étoffe non tissée colorée, possédant d'excellentes propriétés.

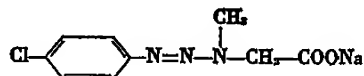
Exemple 82. — On mélange les composants suivants :

	Parties
Solution à 5 % du polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 29	40
Glyoxal	0,5
Eau	59,5
	100,0

On plonge un tissu de coton blanc dans un bain de la solution ci-dessus, on essore sur cylindres, on sèche à 60 °C et on durcit cinq minutes à 130 °C; on obtient un tissu légèrement coloré et possédant de bonnes propriétés.

Exemple 83. — On dissout 2 parties du polymère lié à un copulant préparé comme décrit dans l'exemple 30 dans 18 parties d'une solution aqueuse à 1,5 % d'hydroxyde de sodium.

Dans un autre récipient, on diazote de la 4-chloro-2-anisidine et on stabilise par le sel de sodium de la sarcosine; on obtient un composé aminé diazoté stabilisé possédant la structure suivante :



On ajoute 0,55 partie du composé aminé diazoté stabilisé à la solution aqueuse du polymère lié à un copulant; le composé diazoté se dissout complètement. On mélange ensuite avec la solution obtenue 15 parties d'une solution à 5 % d'alginate de sodium pour former une pâte d'impression.

On se sert de cette pâte pour imprimer un tissu blanc consistant en fibres de coton et de polyester, à la machine à imprimer au tamis de soie. Le tissu imprimé est ensuite traité pendant dix minutes dans un bain de vaporisation acide puis lavé dans une solution diluée de savon. Après rinçage à l'eau et séchage sur cylindre chauffé à la vapeur, on obtient un tissu

imprimé.

Exemple 84. — On dissout 5 parties du polymère lié à un copulant préparé comme décrit dans l'exemple 31 dans 95 parties d'un mélange d'acétone et de benzène à parties égales. A la solution obtenue, on ajoute 1 000 parties d'une dispersion à 20 % de chlorure de polyvinyle dans un mélange d'acétone et de benzène à parties égales.

On file le mélange obtenu par une technique classique de filage à sec. La fibre obtenue, contenant le polymère lié à un copulant est imprégnée pendant quarante minutes dans un bain contenant le 4'-amino-2',5'-diméthoxybenzanilide diazoté. Après rinçage à l'eau, on obtient une fibre colorée.

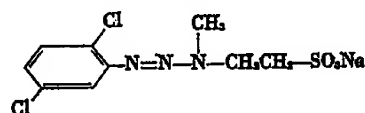
Exemple 85. — On ajoute 3 parties du polymère lié à un copulant préparé comme décrit dans l'exemple 32 à 8 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium et on dilue à l'eau jusqu'à un poids final de 200 parties.

On imprègne par ailleurs un cuir à l'eau chaude; on l'essore entre cylindres, on le plonge pendant dix minutes dans la solution ci-dessus contenant le polymère lié à un copulant. On fait passer le cuir imprégné sur calandre et on le plonge pendant dix minutes dans un bain contenant du 4-nitrophénylazo-2,5-diméthoxy-4-amino-benzène diazoté.

Après développement, onessore le cuir coloré sur cylindre, on le plonge dans un bain à pH 3 contenant un acide sulfonique et du chlorure de sodium et on le retire de ce bain. Le cuir coloré obtenu est ensuite tané par une technique classique dans un bain acidifié par l'acide sulfurique à l'aide de bichromate de sodium et de glucose.

Exemple 86. — On mélange 4 parties du polymère lié à un copulant préparé comme décrit dans l'exemple 33 avec 6 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium et on dilue à l'eau jusqu'à poids final de 40 parties.

Dans un autre récipient, on diazote de la 2,5-dichloraniline et on stabilise par le sel de sodium de la N-méthyltaurine; on obtient le composé aminé et diazoté de formule :



On ajoute 9,6 parties de ce composé diazoté à la solution aqueuse du polymère lié à un copulant; le composé diazoté se dissout complètement. On mélange avec cette solution du polymère lié à un copulant et du composé diazoté 30 parties d'une pâte en émulsion du type huile-dans-l'eau consistant en essence minérale, distéarate de polyéthylène glycol et eau

(70 : 2 : 28) pour former une pâte d'impression.

On applique cette pâte d'impression sur un cuir à l'aide d'une machine à imprimer à tamis de soie; on sèche à 60 °C pendant dix minutes. On traite le cuir imprimé dans un bain d'acide acétique aqueux à 0,2 % à 60 °C pendant trente minutes. Un rinçage à l'eau, un essorage sur cylindre et un séchage à l'air donnent un cuir imprimé possédant de bonnes propriétés.

Exemple 87. — On prépare une pâte d'impression à l'aide des composants suivants :

	Parties
Latex de polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 34	30
Eau	9
Essence minérale	60
Distéarate de polyéthylène glycol	1
	100

On applique cette pâte en impression sur un tissu blanc consistant en fibres mélangées de polyester et de coton.

Après durcissement de cinq minutes à 140 °C, on obtient un excellent tissu imprimé.

Exemple 88. — On imprègne un tissu blanc de polypropylène dans un bain de teinture contenant 99 parties d'un latex de polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 34 et 1 partie de méthylméthylol-mélaïne.

Après essorage sur cylindres, on sèche le tissu teint à l'air puis sur cylindres chauffés à la vapeur pendant quinze minutes; on obtient un tissu teint possédant d'excellentes propriétés.

Exemple 89. — On prépare une pâte d'impression à partir des composants suivants :

	Parties
Latex de polymère lié à un chromogène préparé comme décrit dans l'exemple 35	30
Eau	9
Distéarate de polyéthylène glycol	1
Essence minérale	60
	100

On applique cette pâte en impression sur papier à l'aide d'une machine à imprimer. Après séchage, on obtient un papier imprimé.

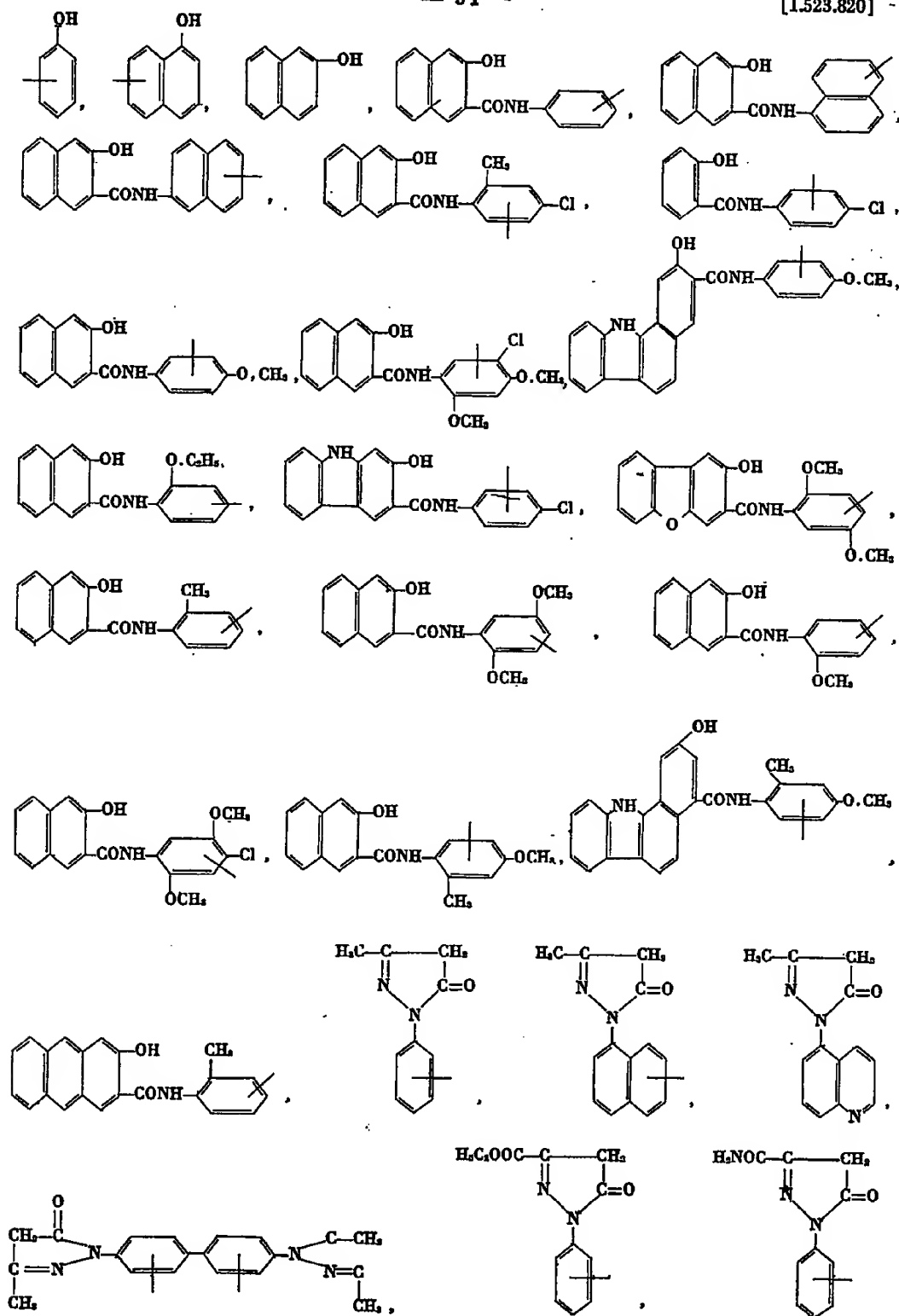
L'invention ayant été décrite en détail, on comprendra que d'autres modifications pourront y être apportées sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

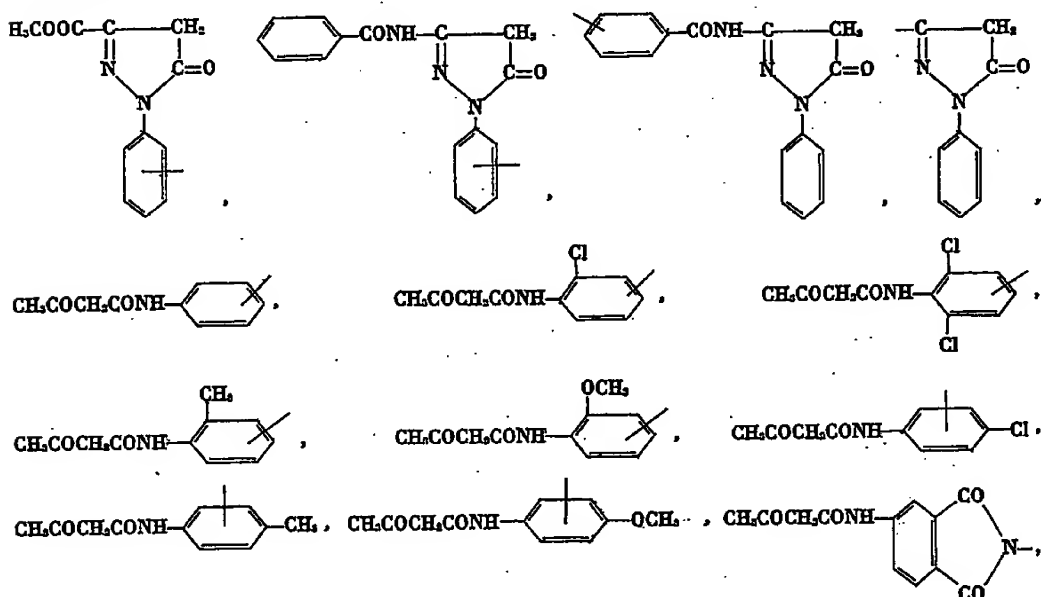
RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

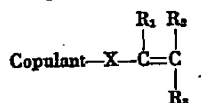
A. Un procédé pour préparer un polymère lié à un copulant, remarquable notamment par les points suivants, pris isolément ou en combinaisons diverses :

1° On introduit un radical fonctionnel polymérisable par addition dans un copulant répondant à l'une des formules ci-après :



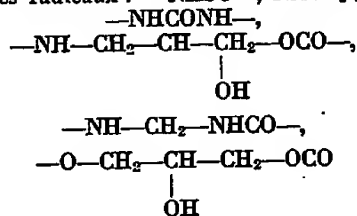


ou dans les radicaux copulants précités contenant en outre un radical choisi dans le groupe formé par les radicaux acides sulfoniques et carboxyliques, lesdits copulants étant aptes à copuler avec un composé de diazonium avec formation d'un composé de formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent respectivement des atomes d'hydrogène ou des radicaux; X est un pont choisi dans le groupe formé par les radicaux : $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_3\text{H}_7$, $-\text{COOC}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$.

X est un pont choisi dans le groupe formé par les radicaux : $-\text{NHSO}_2-$, $-\text{NHSO}_2-$,



et la liaison directe entre le radical copulant et le radical vinyle, on mélange ce composé copulant avec un monomère polymérisable par addition et on copolymérise ledit composé copulant et ledit monomère de manière à former

un polymère lié à un copulant et apte à copuler avec un sel de diazonium;

2° Le monomère polymérisable par addition est choisi dans le groupe formé par le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le chloracétate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'oléate de vinyle, le benzoate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthylvinylcétone, le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, le vinylphénol, le nitrostyrène, l'aminostyrène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'itaconate de monométhyle, l'itaconate de monobutyle, l'itaconate de monohexyle, le maléate de monométhyle, le maléate de monoéthyle, le maléate de monobutyle, le fumarate de monoéthyle, le fumarate de monobutyle, l'anhydride itaconique, l'anhydride maléique, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le crotonate de méthyle, l'itaconate de diméthyle, le maléate de diméthyle, le fumarate de diméthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthylacrylate d'éthyle, le crotonate d'éthyle, l'itaconate de diéthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de diéthyle, l'acrylate de propyle, le méthacrylate de propyle, l'itaconate de dipropyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, le crotonate de butyle, l'itaconate de dibutyle, le maléate de dibutyle, le fumarate de dibutyle, l'acrylate d'amyle, le méthacrylate d'amyle, l'itaconate diamyle, l'acrylate d'hexyle, le méthacrylate d'hexyle, l'itaconate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, le méthacrylate d'octyle, le crotonate d'octyle, l'itaconate de dioctyle, le maléate de

diocyle, le fumarate de dioctyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle, le crotonate de lauryle, l'itaconate de dilauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'itaconate de distéaryle, l'alpha-chloracrylate de méthyle, l'alpha-chloracrylate d'éthyle, le monoacrylate d'éthylène glycol, le monométhacrylate d'éthylène glycol, le monocrotonate d'éthylène glycol, le monoitaconate d'éthylène glycol, le diacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diitaconate d'éthylène glycol, le monoacrylate de polyéthylène glycol, le monométhacrylate de polyéthylène glycol, le monoitaconate de polyéthylène glycol, le diacrylate de polyéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol, le monoacrylate de propylène glycol, le monométhacrylate de propylène glycol, le monoitaconate de propylène glycol, le diacrylate de propylène glycol, le diméthacrylate de propylène glycol, le monoacrylate de polypropylène glycol, le monométhacrylate de polypropylène glycol, le diacrylate de polypropylène glycol, le diméthacrylate de polypropylène glycol, le monoacrylate de propane diol, le monométhacrylate de propane diol, le monoacrylate de butane diol, le monométhacrylate de butane diol, le diacrylate de butane diol, le diméthacrylate de butane diol, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, le crotonate de glycidyle, l'itaconate de monoglycidyle, le maléate de monoglycidyle, le fumarate de monoglycidyle, l'itaconate de diglycidyle, l'acrylate de bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, le méthacrylate de bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, l'itaconate de mono-bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, l'itaconate de di-bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyle, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le chlorure acrylique, le chlorure méthacrylique, le chlorure crotonique, le chlorure itaconique, l'acroléine, la méthacroléine, l'aldéhyde crotonique, l'aldéhyde itaconique, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le nitrile crotonique, le nitrile itaconique, l'acrylamide, la N-méthylacrylamide, la méthacrylamide, la N-méthylméthacrylamide, l'amide crotonique, la diamide itaconique, la monoamide-monoester de l'acide itaconique, la monoamide de l'acide itaconique, l'amide maléique, l'amide fumarique, la N-méthylolacrylamide, la N-méthylolméthacrylamide, le N-méthylolcrotonamide, la N-méthylolitaconamide, la N,N'-diméthylolitaconamide, la N-méthylolmaléamide, la N-méthylolfumaramide, la N-méthylolméthylolacrylamide, la N-méthylolméthylolméthacrylamide, la N-méthylolméthylolcrotonamide, le N-méthylolméthylolitaconamide, la diamide N,N'-diméthylolméthylol-itaconique, la N-méthylolméthylolmaléamide, la N-méthylolméthylolfumaramide, la N-éthylolméthylolacrylamide,

la N-éthylolméthylolméthacrylamide, la diamide N,N'-diéthylolméthylolitaconique, la monoamide N-éthylolméthylolitaconique, la N-propylolméthylolacrylamide, la N-propylolméthylolméthacrylamide, la N-propylolméthylolitaconamide, la N-butylolméthylolacrylamide, la N-butylolméthylolméthacrylamide, la N-butylolméthylolcrotonamide, la monoamide N-butylolméthylolitaconique, la diamide N,N'-dibutylolméthylolitaconique, la N-butylolméthylolmaléamide, la N-butylolméthylolfumaramide, la N-sulfométhylolacrylamide, la N-sulfométhylolméthacrylamide, la N-sulfométhylolcrotonamide, la monoamide N-sulfométhylolitaconique, la diamide N,N'-disulfométhylolitaconique, la N-sulfométhylolmaléamide, la N-sulfométhylolfumaramide, la N,N'-méthylène bisacrylamide, la N,N'-méthylène bisméthacrylamide, l'azide acrylique, l'azide méthacrylique, l'azide crotonique, l'azide itaconique, l'éthylène imide acrylique, l'éthylène imide méthacrylique, l'éthylène imide crotonique, l'éthylène imide itaconique, la N-sulfoéthylolacrylimide, le méthacrylate de N-sulfoéthyle, l'imide N-sulfoéthyle crotonique, l'imide N-sulfoéthylolitaconique, la N-carboxyéthylène acrylimide, la N-carboxyéthylène méthacrylimide, l'imide N-carboxyéthylène crotonique, l'imide N-carboxyéthylène itaconique, l'isocyanate de vinyle, l'isocyanate de propényle, la vinylurée, la propénylurée, le vinylphényluréthane, le propénylphényluréthane, la vinyléthylène urée, la propényléthylène urée, la 4,6-dichloro-2-vinyl-s-triazine, la 4-chloro-6-amino-2-vinyl-s-triazine, la 4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la 4,6-diéthylène imino-2-vinyl-s-triazine, la N-méthylolvinylurée, la N,N'-diméthylolvinylurée, la N-méthylolpropénylurée, la N,N'-diméthylolpropénylurée, la N,N'-diméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétraméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-méthylolvinylurée, la N,N'-diméthylolvinylurée, la N-méthylolméthylolvinylurée, la N,N'-diméthylolméthylolpropénylurée, la N,N'-diméthylolméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétraméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-éthylolméthylolvinylurée, la N,N'-diéthylolméthylolvinylurée, la N,N'-diéthylolméthylolpropénylurée, la N,N'-diéthylolméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétraéthylolméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-propylolméthylolvinylurée, la N,N'-dipropylolméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-butylolméthylolvinylurée, la N,N'-dibutylolméthylolvinylurée, la N-butylolméthylolpropénylurée, la N,N'-dibutylolméthylolpropénylurée, la N,N'-dibutylolméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétra-butylolméthylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-sulfométhylolvinylurée, la N,N'-disulfométhylolvinylurée, la N-sulfométhylolpropénylurée, la N,N'-disulfométhylolpropénylurée, la N,N'-disulfométhylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N,N,N',N'-tétrasulfo-

méthyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-sulfoéthylvinylurée, la N-sulfoéthylpropénylurée, la N,N'-disulfoéthyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, la N-carboxyéthylène vinylurée, la N-carboxyéthylène propénylurée, la N,N'-carboxyéthylène-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, l'acétate d'allyle, l'éther allylméthyllique, l'éther allylbutyllique, l'éther allylglycidique, l'éther allyl-bêta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyllique, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, la vinyldiméthylamide, la vinyl-diéthylamine, le vinylcarbazole, la N-vinylsuccinimide, la N-vinylphthalimide, le N-vinylcaprolactame, la N-vinylpyrrolidone, la 2-vinyl-5-méthylpyridine, l'acide vinylsulfonique et les composés similaires et on copolymérise ledit composé copulant et ledit monomère pour former un polymère lié à un copulant apte à copuler avec un sel de diazonium;

3° On copule le polymère lié à un copulant avec un composé de diazonium pour former un polymère lié à un chromogène;

4° Le copulant polymérisable par addition et sulfoné est une arylamide 2-hydroxy-naphtoïque sulfonée polymérisable par addition, une 1-aryl-5-pyrazolone sulfonée polymérisable par addition, une arylamide acétoacétique sulfonée polymérisable par addition ou un naphтол-1 sulfoné polymérisable par addition;

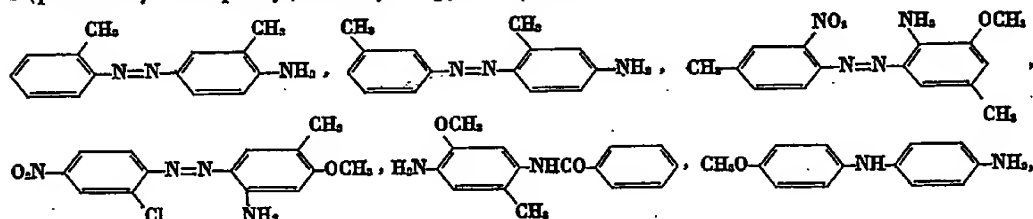
5° Le copulant est choisi dans le groupe formé par le (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (4'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (5'-acrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphtoïque, le (4'-acrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphtoïque, le (3'-méthacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (4'-méthacrylamido)-2-chloro-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (4'-méthacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (5'-méthacrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphtoïque, et le (4'-méthacrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphtoïque, le (3'-itaconomonoamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (4'-maléomonoamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le [3'-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-amino]-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le [4'-(gamma-acryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-O-toluidide 2-hydroxynaphtoïque, le [3'-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)oxyl]-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (3'-vinylsulfonamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, le (4'-vinyl)-anilide 2-hydroxynaphtoïque, la 1-(m-acrylamidophényl) 3-méthyl-5-pyrazolone, la 1-(p-méthacrylamidophényl) 3-méthyl-5-pyrazo-

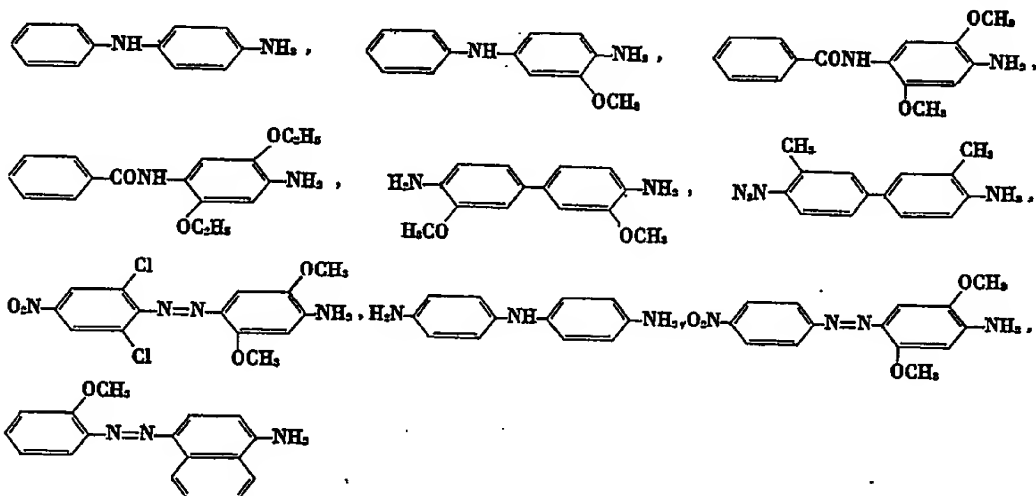
lone, la 1-(p-itaconomonoamidophényl) 3-méthyl-5-pyrazolone, la (3'-acrylamido)-anilide acétoacétique, la (4'-acrylamido)-anilide acétoacétique, l'amido-N-(méthacryloyl) phthalimide 4-acétoacétique, le [m-(gamma-méthacryloyloxy-bêta-hydroxy-n-propyl)oxy]-anilide acétoacétique, le 5-méthacrylamido-naphтол-1, le 7-méthacrylamido-naphтол-2, le (3'-méthyl-5-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphtoïque sulfoné, le 1-(O-sulfo-p-acrylamidophényl)-3-pyrazole, le (4'-acrylamido)-anilide acétoacétique sulfoné ou le 2-sulfo-6-acrylamido-naphтол-1;

6° Le polymère lié à un copulant est susceptible de réticuler avec formation d'un haut polymère et de se lier avec un radical fonctionnel d'une matière colorée par ce polymère;

7° Le polymère lié à un copulant contient un radical choisi dans le groupe formé par les radicaux méthylol, alkylméthylol, sulfométhyle, époxy, chlorhydrine, éthylène imine, N-sulfoéthylène imide, éthylène urée, N-sulfoéthylurée, chlorure d'acide, chlorure triazine, cétène, aldéhyde, vinyle, isocyanate, azide d'acide, phényluréthane, hydroxy, mercapto, amino, imino, carbonyle, carboxamide, sulfonamide, urée, uréido, uréthane ou nitrile;

8° Le composé de diazonium est obtenu par diazotation d'un composé aminé choisi dans le groupe formé par la o-chloraniline, la m-chloraniline, l'o-nitraniline, la m-nitraniline, le 5-amino-1,3-bistrifluoro-méthylbenzène, l'o-(phénylesulfonyl)-aniline, le 4-chloro-3-aminotrifluoro-méthylbenzène, la 2-éthylsulfonyl-5-trifluoro-méthyl-aniline, la 2,5-dichloroaniline, la p-nitro-o-toluidine, la p-nitro-o-anisidine, la 6-chloro-2-toluidine, la 4-benzylsulfonyl-o-anisidine, le 5-chloro-2-amino-1-trifluoro-méthylbenzène, la bêta-naphtylamine, la p-chloro-o-nitraniline, la p-nitraniline, la m-nitro-p-toluidine, la p-chloro-o-toluidine, la 5-chloro-o-toluidine, la 5-nitro-o-toluidine, la 4-chloro-2-anisidine, la 5-nitro-o-anisidine, l'o-anisidine-4-sulfo-n-butylamide, l'o-anisidine-4-sulfodiéthylamide, la 4-éthylsulfonyl-o-anisidine, la 6-benzamido-m-4-xyldine, le 2-aminodiphényle, le 4-chloro-2-aminodiphényléther, le 4,4'-dichloro-2-aminodiphényléther, la gamma-aminoanthraquinone, la m-nitro-p-anisidine, le 4-amino-2,5-diméthoxybenzonitrile, la gamma-naphtylamine, la 4-chloro-6-benzamido-m-anisidine, la benzidine, la 2,6-dichloro-p-phénylène diamine, et les composés répondant aux formules ci-après :





B. Un procédé pour colorer des articles à l'aide d'un agent colorant, procédé caractérisé en ce que l'on utilise comme agent colorant le polymère lié à un copulant ou le polymère lié

à un chromogène obtenus par le procédé ci-dessus sous A.

C. A titre d'articles nouveaux, les articles colorés par le procédé défini ci-dessus sous B.

Société dite : DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD, G. HOUSSARD, J.-F. BOISSEL & M. DE HAAS

PTO 2003-1011

FRENCH PATENT

Document No. 1,523,820

NEW POLYMER COLORING AGENTS AND THE RAW MATERIALS FOR PREPARATION

OF COLORING AGENTS

[NOUVEAUX POLYMERES COLORANTS ET MATIERES PREMIERES DE LA

PREPARATION DE COLORANTS]

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

JANUARY 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	FRANCE
<u>Document No.</u>	:	1,523,820
<u>Document Type</u>	:	French patent application
<u>Language</u>	:	French
<u>Inventor</u>	:	S. Horiguchi, M. Nakamura
<u>Applicant</u>	:	Dainichiseika Color and Chemicals
Mfg. Co. Ltd.		
<u>IPC</u>	:	C 08 f
<u>Application Date</u>	:	19670522
<u>Publication Date</u>	:	19680503
<u>Foreign Language Title</u>	:	Nouveaux polymeres colorants et matieres premieres de la preparation de colorants
<u>English Title</u>	:	New polymer coloring agents and the raw materials for preparation of coloring agents

New polymer coloring agents and the raw materials for preparation
of coloring agents

Abstract

The present invention pertains to some polymers that comprise the raw materials of the preparation of coloring agents and to colored polymers. In a more precise manner it pertains to new polymers linked with some couplers and some new polymers linked with some chromogens, a preparation process of these polymers and a process for coloring various articles through the use of these polymers.

In the process currently used for the preparation of coloring agents of the pigmentary kind and in the preparation of various kinds of paints, printing inks, inks for ball point pens for example, and of coloring materials for plastics, and so forth, one mixes the dry pigment with some solvents, some varnishes or some plastifying agents and other similar binders and one mechanically disperses the mixture in a suitable medium by using various dispersion equipment. In this process it turns out to be very difficult to disperse in the size of the particles of the first stage the particles of the stage formed during a

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

filtration operation under pressure and the particles of the third stage formed during a drying operation.

The applicant has now succeeded in preparing some polymers linked with some chromogens that contain in their structure both one chromogen part and one polymer part and that have all the advantages of the previously known coloring agents and pigments but none of their faults. Among the chromogens that one can use for the chromogen part of these polymers linked with some chromogens, we have established that the homocyclic and heterocyclic compounds of the type such as blue and green metallic phthalocyanines, indigo, thioindigo, perylene, phthaloperinone, quinacridone, dioxazine carbazole, and so forth, and some azo condensation pigments that have high molecular weight and do not have good solubility in solvents. Therefore, it has been found to be more advantageous to prepare an amino compound that contains a chromogenic group by the introduction, based on a suitable technique, of the amino radical into the chromogen that will be used to form the chromogenic part, diazotization of the amino compound that contains this chromogen, mixing of the resulting diazonium salt with some polymerizable monomers that are capable of polymerization by the addition and polymerization of these monomers, in which one uses as the polymerization inducer the diazonium salt that contains the chromogen.

When the chromogens used are non-polar coloring agents with low molecular weight that are soluble in oil or coloring agents that are soluble in water of the previously mentioned chromogenic group, that is the green and blue metallic phthalocyanines, indigo, thioindigo, perylene, phthaloperinone, quinacridone, dioxazine carbazole, azo condensation pigments and similar chromogens, it was determined that one could obtain good results by adding some polymerizable functional radicals by the addition to the chromogens and their derivatives for the preparation of the polymer linked with a chromogen and by co-polymerizing next in a suitable solvent the polymerizable chromogen by the addition that is thereby obtained with some monomers polymerizable by addition.

The invention thereby also pertains to a process for preparing a polymer linked with a chromogen that has a pleasant color, good transparency, excellent firmness and that is soluble or dispersible in a colloidal solution with some very small particles.

It also includes a process for preparing a polymer linked with a coupler that is soluble or dispersible in a colloidal solution with some very small particles and that one couples directly with some appropriate diazonium compounds before or after coloring various articles, in order to form the polymer linked with a chromogen described in the preceding paragraph.

The invention also includes a process for preparing a coloring agent by the use of the polymer linked with a coupling agent and the polymer linked with a chromogen.

It also includes a process for coloring various articles with the help of the coloring agent defined in the last paragraph.

Other goals and advantages of the invention will be apparent from reading the following description.

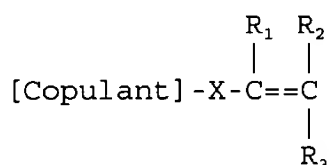
These goals and advantages are reached in a process that consists first in preparing a coupler that is polymerizable by addition by the addition of a polymerizable functional radical by addition in a coupling agent that is an intermediate product of the preparation of the azoic pigment or of the azoic coloring agent intended to be formed in the coupling operation. The coupler that contains the function radical polymerizable by addition is mixed with a suitable monomer and polymerizable by addition, and these two ingredients are polymerizable into a copolymer in which the coupling part and the polymer part are linked chemically directly.

Since the coupler that comprises the coupling part of the polymer linked with a coupler yields in alkaline solution an alkaline salt, a sodium salt for example, which has a strong hydrophilic tendency, the polymer linked with a coupler is

soluble or dispersible in the colloidal state with some very small colloidal particles.

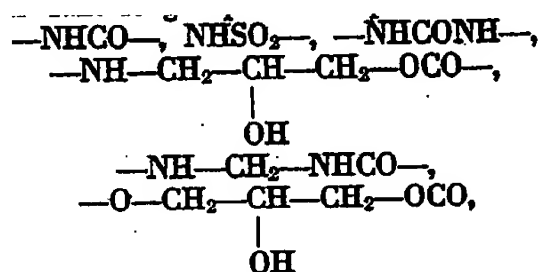
These characteristics of the polymer linked with a coupler are exploited advantageously and it quite easy to couple this latter polymer with some suitable diazonium compounds to form a polymer linked with a chromogen that has a brilliant and attractive color and that is entirely transparent. For the chromogenic part of the polymer one can use a pigment or coloring agent type chromogen based on the choice of the diazonium compound and one can consequently obtain easily a broad range of various shades ranging from greenish yellow to black, passing through orange, red, pink, violet, blue and indigo.

One can use a substance that has the following structural formula as the coupler that can be used for the formation of the coupler part of the polymer:



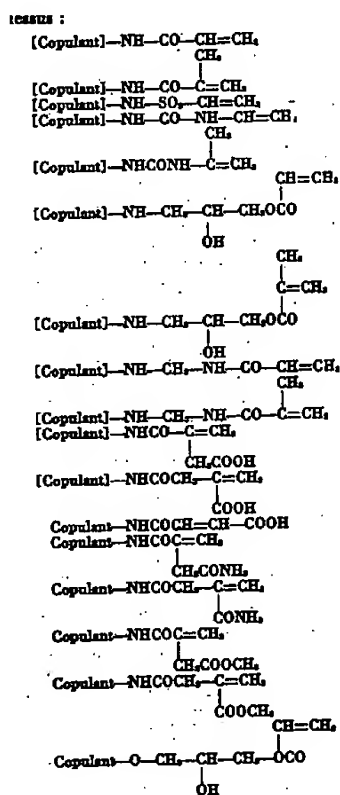
in which the radical designated by the term "copulant[coupler]" is a radical capable of coupling with a diazonium compound as described in detail subsequently, R₁, R₂, and R₃ are chosen in the group formed by atoms of hydrogen, the radicals -CH₃, -C₂H₅, -COOH, -CH₂COOK, -CONH₂, -CH₂CONH₂, -COOCH₃, -COOC₂H₅, -COOC₃H₇, -COOC₄H₉, -CH₂COOCH₃, -CH₂COOC₂H₄, -CH₂COOC₃H₇, -CH₂COOC₄H₉, and

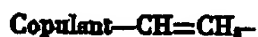
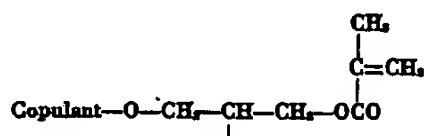
so forth, and X is a radical used for the connection and preferably chosen from the group formed by the radicals



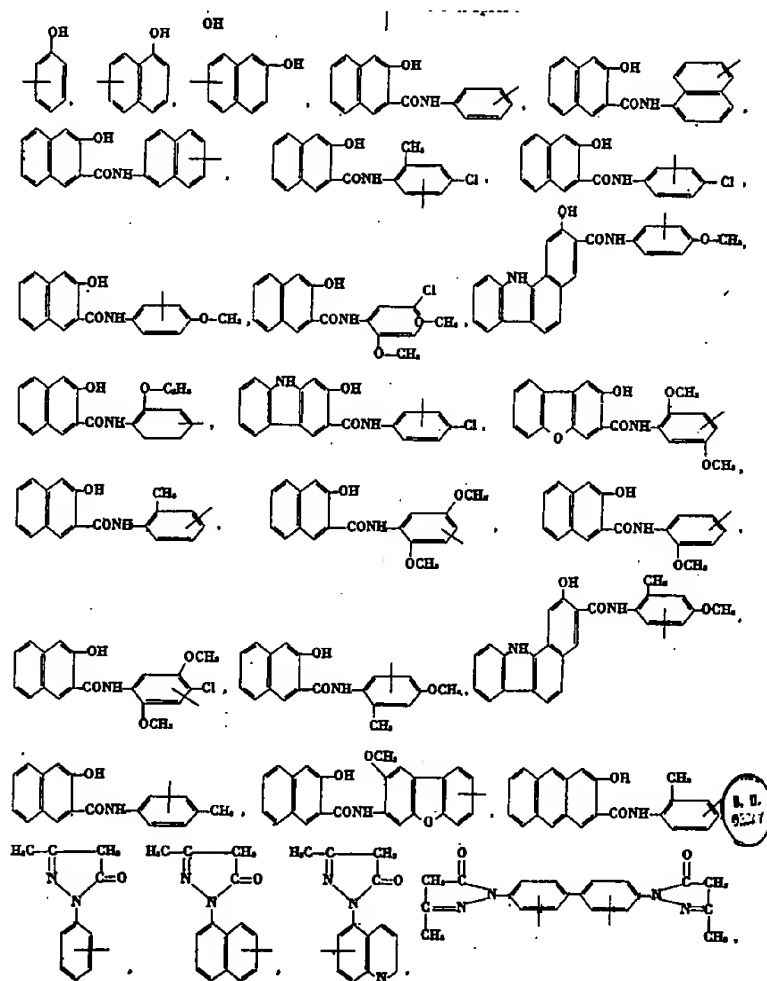
X can also represent a direct bond between the coupler radical and the vinyl radical, and so forth.

Next we shall give some examples of structures of compounds that are part of the following formula:



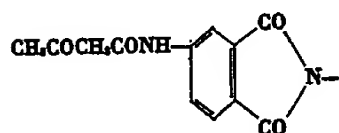
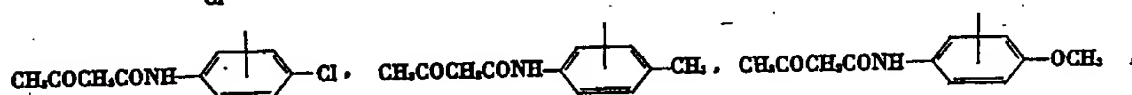
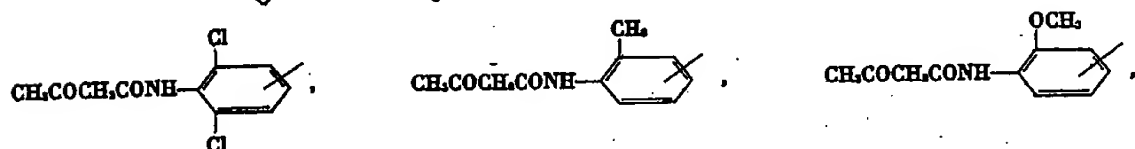
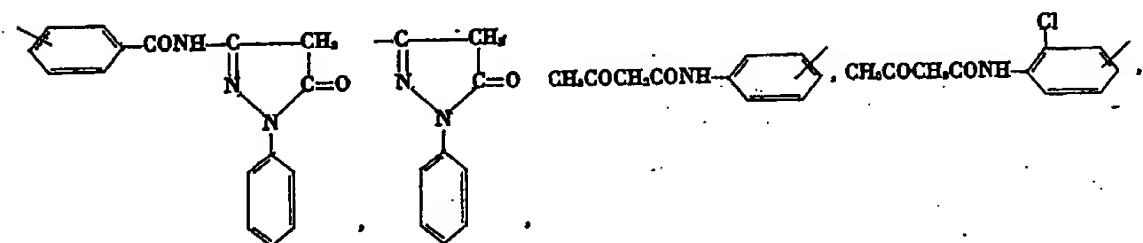
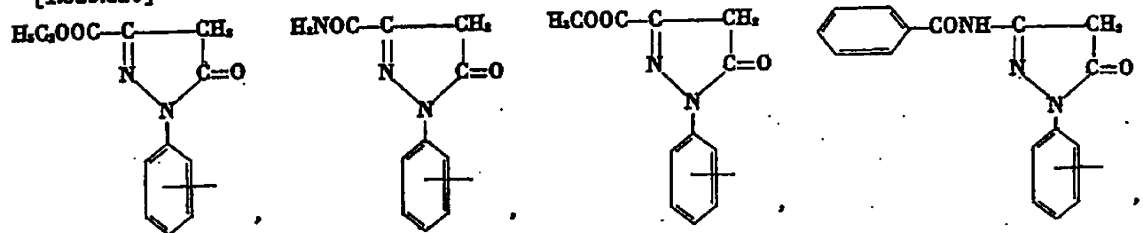


As for the "coupler" part of the formula above it can have the formulas listed below:



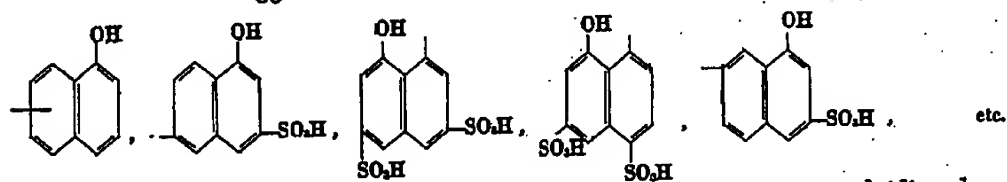
[1.523.820]

- 4 -



etc.

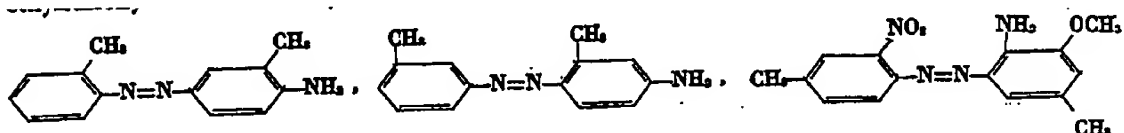
il peut s'agir également de dérivés portant un radical acide sulfonique ou acide carboxylique des composés mentionnés ci-dessus, par exemple de radicaux copulants sulfonés dérivant de :



The coupling compounds that are polymerizable by addition can be grouped as indicated in the following table.

[see table on pages 6 and 7 of original]

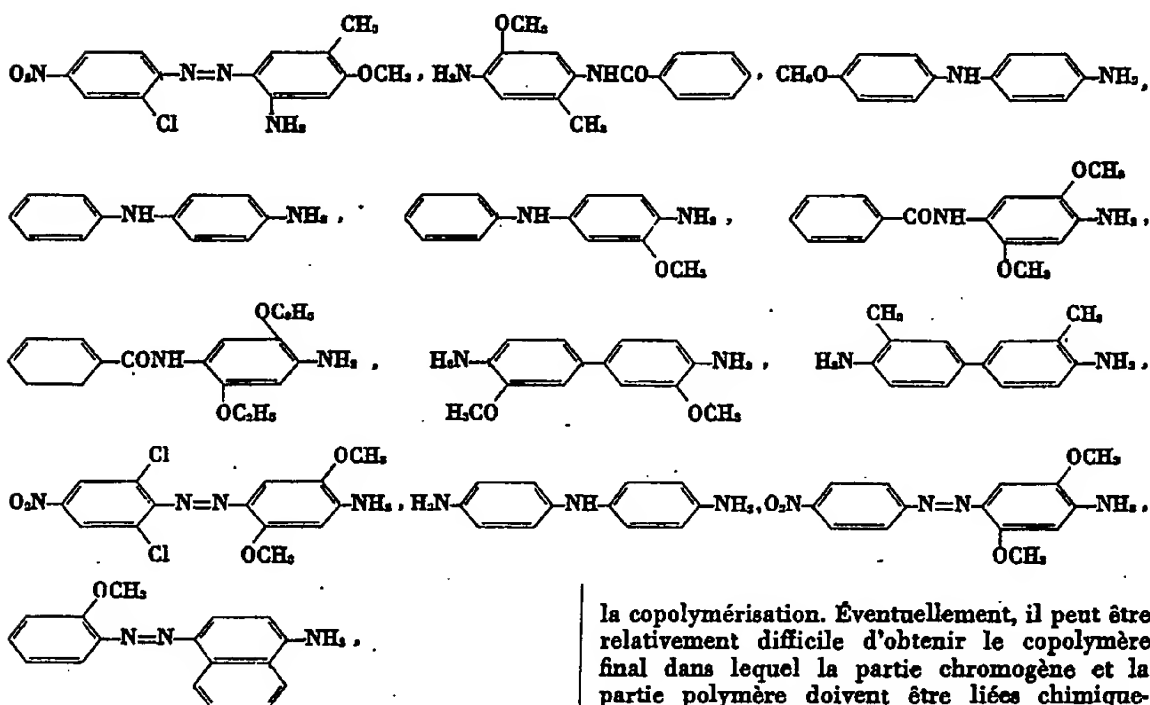
Amino compounds, that is the bases from which one prepares the diazonium compounds used for the joining with the polymer linked to a coupling agent before or after coloring of various articles in order to form the polymer linked to a chromogen, can be aromatic compounds that contain the amino radical. Next we shall mention examples of these bases: o-chloraniline, m-chloraniline, o-nitraniline, m-nitraniline, 5-amino-1,3-bistrifluoromethylbenzene, o-(phenylsulfonyl) aniline, 4-chloro-3-amino-trifluoromethylbenzene, 2-ethylsulfonyl-5-trifluoromethyl-aniline, 2,5-dichloraniline, p-nitro-o-toluidine, p-nitro-o-anisidine, 5-chloro-2-amino-1-trifluoromethylbenzene, beta-naphthyl-amine, p-chloro-o-nitraniline, p-nitraniline, m-nitro-p-toluidine, p-chloro-o-toluidine, 5-chloro-toluidine, 5-nitro-o-toluidine, 4-chloro-2-anisidine, 5-nitro-o-anisidine, o-anisidine-4-sulfo-n-butyl amide, o-anisidine-4-sulfo-diethylamide, 4-ethylsulfonyl-o-anisidine, 6-benzylamido-m-4-xylylidine, 2-aminodiphenyl, 4-chloro-2-amino-diphenylether, 4,4'-dichloro-2-amino-diphenylether, alpha-amino-anthraquinone, m-nitro-p-anisidine, 4-amino-2,5-dimethoxy-benzo-nitrile, alpha-naphthylamine, 4-chloro-6-benzamido-m-anisidine, benzidine, 2,6-dichloro-p-phenyl diamine,



/5

— 5 —

[1.523.820]



la copolymérisation. Éventuellement, il peut être relativement difficile d'obtenir le copolymère final dans lequel la partie chromogène et la partie polymère doivent être liées chimiquement. À cet égard on peut dans certains cas

Next one compares a polymer linked to a chromogen prepared by the process of the invention and a polymer linked with a chromogen prepared by a process in which one co-polymerizes a polymerizable chromogen, a chromogen in which one has inserted a

radical polymerizable by addition for example, with a suitable polymerizable monomer.

In this connection one should understand that some various properties of the polymer linked to a chromogen, such as resistance to light, to heat, to oxidation, to reduction, to chemical agents, and so forth, will depend to a great extent on the resistance properties of the chromogen itself. The chromogens that has great resistance to the aforementioned influences are generally characterized by great aptitude for crystallization and a high molecular weight, and they can assume a cyclical, heterocyclical or homocyclical shape as in the case of the phthalocyanines. These chromogens, with the exception of coloring agents that have hydrophilic radicals such as $-SO_3Na$, $-COONa$, and so forth, are barely soluble in water and in a small number of solvents.

Therefore, the relatively weak solubility of these chromogens can disturb the dissolution of these chromogens when they contain in their structures an addition polymerizable radical and when the preparation process of the polymer linked to a chromogen includes the copolymerization stage of the chromogen with some suitable addition polymerizable monomers; consequently, it can also disturb the copolymerization. Possibly, it can be relatively difficult to obtain the final copolymer in which the chromogenic part and the polymer part must be chemically linked.

In this respect, one can in certain cases allow certain chromogens free and simply surrounded by polymers, which can possibly reduce the properties of the final polymer linked to a chromogen and, for example, decrease its resistance to migration and friction. In addition, the shading of the final product can be darker than the desired shade and its transparency can be slightly reduced.

The azoic compounds such as the coupling azoic pigments and the and the coupling azoic coloring agents, as well as the polyazoic condensation compounds, have some properties similar to those presented earlier for the chromogens. Thus, when one uses azoic compounds for the chromogenic part of the polymer linked to a chromogen, the shade of the chromogen that contains addition polymerizable radicals with a tendency to fade and become dull subsequent to the action of peroxidized substances, reducing agents, oxidizing agents or other chemical agents used in the polymerization operation.

On the contrary, in the process of the invention, one will obtain a polymer linked to a good quality chromogen, different from the polymer linked to a chromogen obtained by the copolymerization process described earlier and free of the defects of this latter polymer. In the process of the invention one will obtain the polymer linked to a chromogen by the addition of the vinyl radical to the coupler, copolymerization of the

latter with a suitable monomer and /6 polymerizable by addition, and coupling of the polymer linked to a coupling agent obtained with the suitable diazonium salt. This polymer linked to a chromogen is resistant, it has excellent properties, and one obtains it with high yields. Another advantage of the process of the invention lies in the fact that one can obtain a broad range of shadings from yellow to black by appropriate selection of the diazonium salt.

TABLE

Division	Subdivision	Group	Subgroup	Compound
1. Coupler polymerizable by non-sulfonated addition	1. Arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated polymerizable by addition	a. (Alkenylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	1. (Acrylamido) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	a. (3'-acrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoic
				b. (4'-acrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoic
				c. (5'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic
				d. (4'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic
			2. (Methacrylamido) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	a. (3'-acrylamido)-o-2-hydroxynaphthoic
				b. (4'-methacrylamido-2'-chloro) anilide 2-hydroxynaphthoic
				c. (4'-methacrylamido) anilide 2-hydroxynaphthoic
				d. (5'-methacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic

				e. (4'-methacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic
			3. (Itaconamido) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	((3;-itaconomonoamide) anilide 2-hydroxynaphthoic
			4. (Maleamido) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(4'-maleimonoamido) anilide 2-hydroxynaphthoic
		b. (gamma-alkylyloxy-beta-hydroxy-n-propylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	[3;- (gamma-methacryloxy-beta-hydroxy-n-propyl) amino] anilide 2-hydroxynaphthoic
		b. (gamma-alkenoyloxy-beta-hydroxy-n-propylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	[3'- (methacryloxy-beta-hydroxy-n-propyl) amino]-anilide 2-hydroxynaphthoic
		c. (gamma-alkenoyloxy-beta-hydroxy-n-propyloxy) arylamide non-sulfonated	1. (Gamma-acryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyloxy) arylamide non-sulfonated	[4'- (gamma-acryloyloxy-beta-n-propyl)-oxy]-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic
			2. (Gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyloxy) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	[3'- (gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-o-anilide 2-hydroxynaphthoic
		d. (Alkenesulfonamido) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(Vinylsulfonamide) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(3'-vinylsulfonamido) anilide 2-hydroxynaphthoic
		e. (Alkenyl) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(Vinyl) arylamide 2-hydroxynaphthoic non-sulfonated	(4'-vinyl) anilide 2-hydroxynaphthoic
	2. 1-amyl-5-pyrazolone non-sulfonated polymerizable by addition	1- (alkenoylaminoaryl)-5-pyrazolone non-sulfonated	1. 1- (acrylamidoaryl)-5-pyrazolone non-sulfonated	1- (m-acrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone
			2. 1- (methacrylamidoaryl)-5-pyrazolone non-sulfonated	1- (p-methacrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone
			3. 1- *itaconamidoaryl)-5-pyrazolone non-sulfonated	1- (p-itaconomonoamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone

	3. Arylamide acetoacetic non-sulfonated polymerizable by addition	a. (Alkenoylamino) arylamide acetoacetic non-sulfonated	1. (Acrylamido) arylamide acetoacetic non-sulfonated	a. (3'-acrylamido)-anilide acetoacetic
				b. (4'-acrylamido)-anilide acetoacetic
			2. Acetoacetamido-(methacryloyl)phthalimide non-sulfonated	4-acetoacetamido-(methacryloyl)phthalimide
		b. (gamma-alkenoyloxy-beta-hydroxy-n-propyloxy) arylamide acetoacetic non-sulfonated	(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyloxy) arylamide non-sulfonated	[m-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)oxy]-anilide acetoacetic
	4. Naphthol-1 non-sulfonated polymerizable by addition	Alkenoylamino-naphthol-1 non-sulfonated	Methacrylamidonaphthol-1 non-sulfonated	5-methacrylamidonaphthol-1
	5. Naphthol-2 non-sulfonated polymerizable by addition	Alkenoylamino-naphthol-2 non-sulfonated	Methacrylamidonaphthol-2 non-sulfonated	7-methacrylamidonaphthol-2
2. Sulfonated coupler polymerizable by addition	1. Arylamide 2-hydroxynaphthoic sulfonated and polymerizable by addition	(Alkenoylamino) arylamide 2-hydroxynaphthoic sulfonated	(Acrylamido) arylamide 2-hydroxynaphthoic sulfonated	(3'-acrylamido)anilide 2-hydroxynaphthoic sulfonated
	2. 1-aryl-5-pyrazolone sulfonated polymerizable by addition	1-(alkenoylaminoaryl)-5-pyrazolone sulfonated	1-(alkenoylaminoaryl)-5-pyrazolone sulfonated	1-(o-sulfo-p-acrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone
	3. Arylamide acetoacetic sulfonated polymerizable by addition	(Alkenoylamino) arylamide acetoacetic sulfonated	(Acrylamido) arylamide acetoacetic sulfonated	(4'-acrylamido)anilide acetoacetic sulfonated
	4. Naphthol-1 sulfonated polymerizable by addition	Alkenoylamino-naphthol-1 sulfonated	Acrylamidonaphthol-1 sulfonated	3-sulfo-6-acrylamidonaphthol-1

/8

The process of the invention also allows one to obtain oleophilic or hydrophilic products according to the choice of monomers that comprise the polymer part and the choice of the chromogen, that is its selection in the category of pigments or

coloring agents. Also, and according to the characteristics of the polymer part, one easily can prepare polymers linked to a chromogen that are reactive, and some polymers linked to a chromogen that are non-reactive, that is some polymers that do include in their structure only non-reactive radicals.

The monomers that are polymerizable by addition that one can use in the process of the invention are, for example, vinyl formate, vinyl acetate, vinyl chloracetate, vinyl propionate, vinyl stearate, vinyl oleate, vinyl benzoate, vinyl chloride, vinylidene chloride, methylvinylketone, styrene, methylstyrene, chlorostyrene, vinylphenol, nitrostyrene, aminostyrene, aminostyrene, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, monomethyl itaconate, monoethyl itaconate, monobutyl itaconate, monohexyl itaconate, monomethyl maleate, monoethyl maleate, monobutyl maleate, monoethyl fumarate, monobutyl fumarate, maleic anhydride, itaconic anhydride, methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl crotonate, dimethyl itaconate, dimethyl maleate, dimethyl fumarate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl crotonate, diethyl itaconate, diethyl maleate, diethyl fumarate, propyl acrylate, propyl methacrylate, isopropyl itaconate, butyl acrylate, butyl methacrylate, butyl crotonate, dibutyl itaconate, dibutyl maleate, dibutyl fumarate, amyl acrylate, amyl methacrylate, diamyl itaconate, hexyl acrylate, hexyl

methacrylate, hexyl itaconate, octyl acrylate, octyl
methacrylate, octyl crotonate, dioctyl itaconate, dioctyl
maleate, dioctyl fumarate, lauryl acrylate, lauryl methacrylate,
lauryl crotonate, dilauryl itaconate, stearyl acrylate, stearyl
methacrylate, distearyl itaconate, methyl alpha-chloracrylate,
ethyl alpha-chloracrylate, ethylene glycol monoacrylate, ethyl
glycol monomethacrylate, ethylene glycol monocrotonate, ethylene
glycol monoitaconate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol
dimethacrylate, ethylene glycol diitaconate, polyethylene glycol
monoacrylate, polyethylene monomethacrylate, polyethylene
monoitaconate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene
glycol dimethacrylate, propylene glycol monoacrylate, propylene
glycol monomethacrylate, propylene glycol monoitaconate, propylene
glycol diacrylate, propylene glycol dimethacrylate, polypropylene
glycol monoacrylate, propylene glycol monomethacrylate,
polypropylene glycol diacrylate, polypropylene glycol
dimethacrylate, propane diol monomethacrylate, propane diol
diacrylate, propane diol methacrylate, butane diol monoacrylate,
butane diol monomethacrylate, butane diol diacrylate, butane diol
dimethacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate,
glycidyl crotonate, monoglycidyl itaconate, monoglycidyl maleate,
glycidyl monofumarate, diglycidyl itaconate, beta-hydroxy-gamma-
chloro-n-propyl acrylate, beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl
methacrylate, mono-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl itaconate,

di-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl itaconate, allyl acrylate, allyl methacrylate, N,N'-diethylaminoethyl acrylate, N,N'-diethylaminoethyl methacrylate, acrylic chloride, methacrylic chloride, crotonic chloride, itaconic chloride, acrolein, methacrolein, crotonic aldehyde, itaconic aldehyde, acrylic nitrile, methacrylic nitrile, crotonic nitrile, itaconic nitrile, acrylamide, N-methylacrylamide, methacrylamide, N-methylmethacrylamide, crotonic amide, itaconic diamide, monoesters of itaconic monoamide, the monoamide of itaconic acid, maleic amide, fumaric amide, N-methylol-acrylamide, N-methylolomethacrylamide, N-methylolcrotonamide, N-methylolitaconamide, N,N'-dimethylolitaconamide, N-methylolmaleamide, N-methylolfumaramide, N-methylmethylolacrylamide, N-methylmethylolmethacrylamide, N-methylmethylolcrotonamide, N-methylmethylolitaconamide, N,N'-dimethylmethylolitaconodiamide, -methylmethylolmaleamide, N-methylmethylolfumaramide, N-ethylmethylolacrylamide, -ethylmethylolmethacrylamide, N,N'-diethylmethylolitaconodiamide, -ethylmethylolitaconomonoamide, N-propylmethylolacrylamide, -propylmethylolmethacrylamide, N-propylmethylolitaconamide, N-butylmethylolacrylamide, -butylmethylolmethacrylamide, N-butylmethylolcrotonamide, -butyl-methylolitaconomonamide, N,N'-dibutyl-methylolitaconodiamide, N-butylmethylolmaleamide, N-butylethylolfumaramide, N-sulfomethylitaconomonoamide, N,N'-

disulfomethylolitaconodiamide, -sulfomethylmaleamide, N-
 sulfomethylfumaramide, N,N'-methylene bisacrylamide, N,N'-
 methylene bismethacrylamide, acrylic azide, methacrylic azide,
 crotonic azide, itaconic azide, acrylethylene imide,
 methacrylethylene imide, crotonethylene imide, itaconethylene
 imide, -sulfoethylacrylimide, N-sulfoethylmethacrylimide, N-
 sulfoethylcrotonimide, -sulforethylmethacryloimide, N-
 carboxyethylene acrylimide, N-carboxyethylene methacrylimide, N-
 carboxyethylene crotonimide, N-carboxyethylene itaconimide, vinyl
 isocyanate, propenyl isocyanate, vinyl urea, propenyl urea,
 vinylphenylurethane, propenylphenylurethane, vinylethylene urea,
 propenylethylene urea, 4,6-dichloro-2-vinyl-s-triazine, 4,6-
 diamino-2-vinyl-s-triazine, 4,6-diethylene imino-2-vinyl-s-
 triazine, N-methylolvinyl urea, N,N-dimethylolvinyl urea, N-
 methylolpropenyl urea, N,N-dimethylolpropenyl urea, N,N'-
 dimethylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-
 tetramethylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-
 methylmethanolvinyl urea, N,N-dimethylmethanolvinyl urea, N-
 methylmethanolpropenyl urea, N,N-dimethylmethanol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-tetramethylmethanol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N-ethylmethanolvinyl urea, N,N-
 propylmethanolpropenyl urea, N,N'-dibutylmethanol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-tetrabutylmethanol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, -fulfomethylpropenyl urea, N,N-

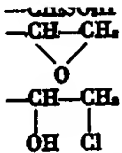
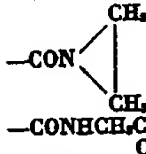
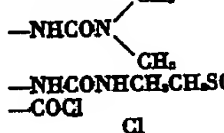
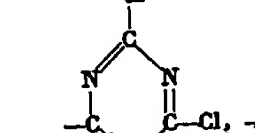
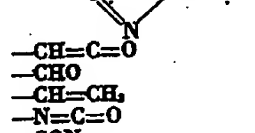
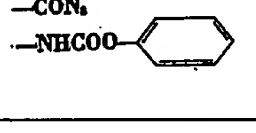





disulfomethylpropenyl urea, N,N'-disulfomethylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-sulfomethylpropenyl urea, N,N-disulfomethylpropenyl urea, N,N'-disulfomethylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-tetrasulfomethylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-sulfoethylvinyl urea, N-sulfoethylpropenyl urea, N,N'-disulfoethyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-carboxyethylene vinyl urea, N-carboxyethylene propenyl urea, N,N'-dicarboxyethylene-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, allyl acetate, allylmethyl ether, allylbutyric ether, allylglycidyl ether, allyl-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl ether, butadiene, isoprene, chloroprene, vinyl dimethylamine, vinyl diethylamine, vinyl carbazone, -vinyl succinimide, N-vinyl phthalimide, N-vinyl caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, 2-vinyl-5-methylpyridine, vinyl sulfonic acid, and so forth.

The polymerization can be carried out by mixing one or several kinds of monomers in any proportions. The properties of the polymer part linked to a coupler and of the polymer linked to a chromogen derive from those of the mixed monomers of various kinds and that can have great reactivity, low reactivity or no reactivity, dispersible in water or in oil, the latter property also depending on the relative proportions of each kind of monomer. The polymerization can be carried out by any of the known techniques of polymerization by addition, by polymerization in solution, in bulk, in emulsion and in suspension for example.

The monomers that are polymerizable by addition mentioned earlier can be roughly categorized in three groups according to the reactivity of their radicals.

1. The group of monomers with great reactivity;
2. The group of monomers with low reactivity;
3. The group of monomers that are not reactive.

1. The group of monomers with great reactivity is that of the monomers that are polymerizable by addition that contain in their structure at least one weakly reactive radical and that can, after the polymerization reaction, impart to the polymer linked to a coupler and to the polymer linked to a chromogen some radicals incapable of combining with themselves under normal reticulation conditions but capable of bonding with some radicals that have strong reactivity that derive from other co-monomers, with some strongly reactive radicals of a reticulation agent, from a pre-condensate, from a thermosetting resin, and so forth, and which also can impart to the polymer linked to a coupling agent and to the polymer linked to a chromogen, after polymerization, some highly reactive radicals, by reaction with a substance that contains at least two radicals with strong reactivity in its structure, such as formaldehyde, glyoxal, epichlorhydrine, dichlorhydrine, cyanuryl chloride, dimethylol urea, tetramethylol melamine, hexamethylol melamine, or some pre-condensates of ordinary thermosetting resins, and so forth.

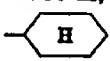
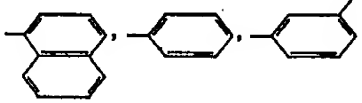
Name of radicals	Structure
Methylol	CH_3OH
Alkylmethylol	CH_3OR (R- CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , - C_4H_7 , etc.)
Sulfomethyl	$\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
Epoxy	$\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
Chlorohydrin	
Ethylenimine	
N-sulfoethylenimine	
Ethylene urea	
N-sulfoethylene urea	
Acid chloride	
Chlorotriazine	
Ketene	
Aldehyde	
Vinyl	
Isocyanate	
Axide	
Phenyl urethane	

Name of radicals	Structure
Hydroxyl	-OH
Mercapto	-SH
Amino	-NH ₂
Imino	-NH-
Carboxyl	-COOH
Carboxamide	-CONH ₂ , -CONH-
Sulfonamide	SO ₂ NH ₂ , -SO ₂ NH-
Urea	-NHCONH ₂ , -NHCONH-
Ureido	-CONHCONH-
Urethane	-OCONH-
Nitrile	-CN-

The above table presents a few examples of radicals with weak reactivity that are suitable/

3. The group of non-reactive monomers is that of the addition polymerizable monomers that have in their structure at least one non-reactive radical and which, after the polymerization reaction, can impart to the polymer linked to a coupler and to the polymer linked to a chromogen some radicals that are incapable of combining with themselves or to other reactive radicals under normal reticulation conditions.

The following table presents a few examples of non-reactive radicals that are suitable:

Name of the radicals	Structure
Alkyl ester	$\text{---OCOR, ---CCOR (R: ---C}_n\text{H}_{2n+1}, n: 1-18)$ $\text{---OCO Ar, ---COO Ar (Ar: ---C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7, \text{---C}_x$
Alkyl ester	
Alicyclic radical	
Aryl radical	

Based on the classification given above the addition polymerizable monomers that one uses in the invention are divided into subgroups in conformity with the following definitions:

1. Group of monomers with strong reactivity;
 - a. Group of monomers with strong reactivity and soluble or dispersible in water.

These are:

N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, N-methylolcrotonamide, -methylolitaconamide, N,N'-dimethylolitaconodiamide, N-methylolmaleamide, -methylolfumaramide, N-methylolvinyl urea, N,N-dimethylolvinyl urea, N,N'-dimethylol4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-methylmethanolacrylamide, N-methylmethanolmethacrylamide, -methylmethanolcrotonamide, N-methylmethanolitaconamide, N,N'-dimethylmethanolitaconamide, N-methylmethanolmaleamide, N-methylmethanolfumaramide, -methylmethanolvinyl urea, N,N-dimethylmethanolvinylurea, N,N'-dimethylmethanol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-ethylmethanolacrylamide, N-

ethylmethylolethylmethacrylamide, -ethylmethylolethylcrotonamide, N-ethylmethylolethylitaconamide, N-ethylmethylolethylvinyl urea, N,N'-diethylmethylolethyl-4,6-diamino-2-vinyl-1,3,5-triazine, N-propylmethylolethylacrylamide, -propylmethylolethylmethacrylamide, N-propylmethylolethylitaconamide, -propylmethylolethylmethacrylamide, N-propylmethylolethylitaconamide, N-propylmethylolethyl-4,6-diamino-2-vinyl-1,3,5-triazine, N-sulfomethylitaconamide, N-sulfomethylvinyl urea, N,N'-disulfomethyl-4,6-diamino-2-vinyl-1,3,5-triazine, acrylic azide, methacrylic azide, N-sulfoethylacrylimide, -;sulfoethylmethacrylimide, N-carboxyethylacrylimide, N-carboxyethylmethacrylimide, and acrolein;

b. Group of monomers with strong reactivity that are soluble or dispersible in oil:

Acrylic chloride, methacrylic chloride, crotonic chloride, itaconic chloride, maleic anhydride, acrylethylene imide, methacrylethylene imide, crotonethylene imide, itaconethylene imide, N-butylmethyllolacrylamide, N-butylmethyllolmethacrylamide, N-butylmethyllolvinyl urea, N,N'-dibutylmethyllol-4,6-diamino-2-s-triazine, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl crotonate, glycidyl itaconate, beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl acrylate, methacrylate of beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, ethylene glycol diitaconate, allylglycidyl ether, allyl-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propylic ether, vinyl isocyanate, propenyl

isocyanate, vinylphenyl urethane, propenylphenyl urethane, vinylethylene urea, propenylethylene urea, 4,6-dichloro-2-vinyl-s-triazine, 4-chloro-6-amino-2-vinyl-s-triazine, N,N'-methylene bisacrylamide, N,N'-methylene bismethacrylamide, methacrolein, crotonic aldehyde, itaconic aldehyde, allyl acrylate, allyl methacrylate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, ethylene glycol diitaconate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, propane diol diacrylate, propane diol dimethacrylate, polypropylene glycol diacrylate, propylene glycol dimethacrylate, butane diol diacrylate and butane diol dimethacrylate.

2. Group of monomers with low reactivity:

a. Subgroup of monomers with low reactivity that are soluble or dispersible in water:

Acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, acrylamide, methacrylamide, crotonic amide, itaconic diamide, itaconic monoamide, maleic diamine, maleic monoamide, fumaric amide, ethylene glycol monoacrylate, ethylene glycol monomethacrylate, polyethylene glycol monoacrylate, ethylene glycol monomethacrylate, polyethylene glycol monoacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, polyethylene glycol monoester of itaconic monoamide, polyethylene glycol monoester of fumaric monoamide, and N-vinyl urea;

b. Group of weakly reactive monomers and soluble or dispersible in oil:

Monomethyl itaconate, monomethyl maleate, monoethyl itaconate, monobutyl itaconate, propane diol monoacrylate, propane diol monomethacrylate, propane diol monoitaconate, propane diol monomaleate, polypropylene glycol monoacrylate, polypropylene glycol monomethacrylate, butane diol monoacrylate, butane diol monomethacrylate, butane diol monoitaconate, acrylic nitrile, methacrylic nitrile, crotonic nitrile, and itaconic nitrile.

3. Group of the non-reactive monomers:

a. Group of the non-reactive monomers that are soluble or dispersible in water:

N-vinyl pyrrolidone, 2-vinyl-5-methylpyridine;

b. Group of the non-reactive monomers that are soluble or dispersible in oil:

Methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl crotonate, dimethyl itaconate, dimethyl maleate, methyl fumarate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl crotonate, diethyl itaconate, ethyl maleate, ethyl fumarate, propyl acrylate, propyl methacrylate, propyl itaconate, butyl maleate, butyl fumarate, hexyl acrylate, hexyl methacrylate, hexyl itaconate, octyl acrylate, octyl methacrylate, octyl crotonate, octyl itaconate, octyl maleate, octyl fumarate, lauryl itaconate, stearyl

acrylate, stearyl methacrylate, stearyl itaconate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl stearate, styrene, vinyltoluene, vinyl chloride, vinylidene chloride, methyl vinyl ketone, N'vinyl-epsilon-caprolactam, N'vinylphthalimide, butadiene, isoprene and chloroprene.

However, if the polymer contains the reactive radical mentioned earlier that are by themselves soluble and dispersible, it is not necessary that the solubilizing or dispersible radical be included. As the solubilizing or dispersing hydrophilic radical in water, one preferably will select at least one polar radical among the anionic, non-ionic, or cationic hydrophilic radicals according to the anticipated purpose for the coloring material. Among these hydrophilic radicals we can mention the anionic hydrophilic radicals such as the carboxyl ($-\text{COOH}$), sulfate (OSO_3H), and sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$) radicals; the non-ionic hydrophilic radicals will be for example the hydroxyl ($-\text{OH}$), ether ($-\text{O}-$), and carboxamide ($-\text{CONH}_2$) radicals, and the cationic hydrophilic radicals will be the amino ($-\text{NH}_2$), imino ($-\text{NH}-$), tertiary amino ($-\text{N}-$) and pyridine ($-\text{N}[\text{carbon ring}]$) radicals. As the soluble or dispersible hydrophobic radical in oil, one will select preferably at least one non-polar group among the aliphatic hydrocarbon radicals, the ester, ether, carboxamide, sulfonamide, urea and urethane condensate derivatives of these

radicals, in conformity with the usage stipulated for the coloring matter.

Among the operating modes that can be employed in the invention to prepare a polymer linked to a coupling agent and a polymer linked to a chromogen that contains a hydrophilic or hydrophobic radical, we can mention the following:

1. The addition of radicals that can be solubilized or dispersed in water.

A. The addition of anionic hydrophilic radicals:

a. One adds a carboxyl radical by the use of chloroacetic acid;

b. One adds a sulfo radical by the use of sodium bisulfite;

c. One adds a sulfonyl radical by the use of sulfamic acid.

B. Addition of non-ionic hydrophilic radicals:

a. One adds a polyether type radical by the use of ethylene oxide;

b. One adds a polyalcohol type radical by the use of glycerin or glycidol.

C. Addition of cationic hydrophilic radicals:

a. One adds an amino or imino radical by the use of a lower amine;

b. One adds a pyridinium radical by the use of pyridine chlorohydrate;

c. One adds an imino radical by the use of ethylene imine.

2. Addition of radicals that are soluble or dispersible in oil.

One adds a hydrophobic hydrocarbon radical by using a reactive compound that contains such a radical, for example an aliphatic or aromatic higher amine, an alcohol, a carboxamide, a methylol carboxamide, an isocyanate, a urea, a urethane or an ethylene urea, all higher or aromatic aliphatic, or a phenolic derivative.

The addition of radicals that can be dissolved or dispersed in the polymer linked to a coupling agent and the polymer linked to a chromogen allows one to use these polymers in many different ways according to the nature of the added radical.

The polymer linked to a coupling agent and the polymer linked to a chromogen of the invention can be used in different applications based on the type of soluble or dispersible radical that they contain; in other words, the polymer linked to a coupling agent and the polymer linked to a chromogen to which one has added a hydrophilic radical can be used very broadly as substances similar to coloring agents, in traditional applications of the latter, for example in the dyeing of fibrous materials. The polymer to which one has added a hydrophobic radical can be used very broadly as the coloring matter for paints and printing inks, that is in the traditional pigment applications.

The reason is that the polymer linked to a coupling agent and the polymer linked to a chromogen of the invention, which contain in their structure some soluble or dispersible radicals respectively in water, organic solvents, plastifying agents or other vehicles, can be dissolved easily or finely dispersed in these vehicles by simple mixing and stirring. In the case of a polymer linked to a coupling agent and of a polymer linked to a chromogen that contain reactive radicals, when one carries out a subsequent treatment such as heating, the addition of a catalyst or a heavy metal, or a variation of the pH level, the reactive radicals (functional) of the polymer linked to a coupling agent and of the polymer linked to a chromogen will react with one another or with the vehicle, and the polymer can thus be reticulated and assume a greater molecular weight. Both the solubility or dispersibility that result are so negligible, compared to the molecular weight of the reticulated polymer, that the latter can be made insoluble.

In the case where one uses the coloring agents of the invention for ball point pen inks, ink pad inks, cosmetic products and soaps, these agents remain stable for long durations of preservation and their solubility is perfectly preserved if the polymer linked to a chromogen includes some slightly reactive and/or non-reactive radicals or preferably only non-reactive radicals.

One prepares some polymers linked to chromogens that are improved by exploitation of the properties of soluble radicals of monomers that are polymerizable by addition. Thus, for example, a coloring agent intended to a ball point pen ink must have great solubility but must not flow out in fatty oils.

As a consequence, if the polymer part of the ball point pen ink is methyl polymethacrylate subsequent to the use of methyl methacrylate as the addition polymerizable monomer, the polymer linked to a chromogen that is ultimately obtained is soluble in esters, ketones, benzylic alcohol, but does not discharge in fatty oils. The previously known coloring agents that are soluble in oil do not have these properties.

In the case when one is looking for a coloring agent intended to be used for coloring in the bulk of synthetic resins and of synthetic fibers, if one selects a monomer polymerizable by addition that yields a polymer that has properties similar to those of the resin or the fiber in its material nature or that has affinity for the resin or the fiber, their physical and chemical properties will coincide to a certain extent. In such a situation, it is recommended that one color this polymer and the material intended to be colored by the resulting coloring agent so that it is not destroyed nor affected in an unfavorable way. Thus, for example, if one selects a polymer linked to a chromogen whose polymer part is polyacrylic nitrile for the dyeing of

polyacrylic nitrile in the extrusion mass, one will obtain a colored thread without modifying the extrusion conditions.

We shall describe in detail subsequently the effects obtained in the coloring of articles and various substances by a polymer linked to a chromogen that contain some solubilizing or dispersing radicals compared to those seen with the traditional coloring agents and pigments.

The polymer linked to a chromogen that includes, for example, some radicals that are made soluble or dispersible in oil has very good dispersibility in solvents and varnishes, so that when one uses the latter as paints or as inks for example they are transparent, with high concentration, and they spread very well. If the polymer linked to a chromogen also has the previously mentioned reactive radicals, the latter will reticulate with one another or with a functional radical of an article intended to be coated with the polymer linked to a chromogen after a subsequent treatment of the coated article. If the polymer linked to a chromogen is used to color in the bulk some synthetic resins and synthetic fibers, although it contains a dispersible radical that is quite compatible with the resins and/or the fibers, it has good dispersibility and good coloring power, does not give rise to migrations and does not decrease the normal physical and electrical properties of these resins and fibers.

When one colors with the use of traditional coloring substances that are soluble in water, like the known reactive coloring agents, one generally selects the chromogens of these coloring agents so that they will contain a functional radical that one assumes is linked by a covalent bond with a functional radical of the substance, for example a fibrous substance; it is this bond that causes the coloring of the material. In this state, a reactive coloring agent that one has hydrolyzed in the aqueous medium or that has lost its functional radicals, by reaction with a glue substance for example, is no longer able to react with the material to be colored; consequently the fastness of the dyeing is reduced. In addition, if some traditional coloring agents that have a functional radical, such as a sulfo or carboxyl radical, in their chromogenic part, are not applied sufficiently well to fabrics for example, they will dissolve or disperse anew in the water at the time of washing of the dyed materials thereby causing outflow to the white parts or pastel colors of the material. Even when one has applied sufficient quantities of coloring agent, some variations of the pH level or other factors can cause shading variations.

In contrast, when the polymer linked to a chromogen prepared in conformity with the invention contains some reactive radicals and a radical that is soluble or dispersible in water and when one uses this polymer linked to a chromogen to impregnate

materials such as fibrous materials in a state in which they exhibit affinity for water, when one causes next the reticulation of the reactive radicals between them or the reaction of these radicals with the functional radicals of the materials in a subsequent treatment of the materials coated by the polymer linked to a chromogen, for example heating or pH variation, the polymer linked to a chromogen directly reticulates into a polymer with higher molecular weight. The polymer with higher molecular weight is necessarily insoluble and stable in the coated materials, so that if the latter are washed in hot water, in an acid medium or in an alkaline medium, the coloring of the material remains. Thus, we have determined that the polymer linked to a chromogen and branched by the subsequent treatment has properties of setting, of resistance to abrasion and other properties of fastness so remarkable that one could make use of them for uniformly dyeing not only cotton and other cellulose fibers like fibers of viscose rayon and fibers of rayon with acetate, but even wool and synthetic fibers such as fibers of polyester, polyamides, polyacrylonitrile and polyvinylformal.

When one colors solutions that are used in the preparation of fibers, papers and non-woven fabrics by a traditional coloring substance, a normal coloring agent, and so forth, the coloring substance behaves like an impurity and affects the physical properties of the colored objects, reducing for example their

resistance to pulling and tearing, to bending and to abrasion. In contrast, the polymer linked to a chromogen of the present invention improves these properties.

In addition, it has been discovered that materials and articles such as papers, textiles, leathers, articles made of wood, wood sheets, cement walls, metal plates, glass sheets, and so forth, colored by the polymer linked to a chromogen of the invention and simultaneously treated with resins, have advantageous properties of resistance to dust, water, fire and moths.

The following examples illustrate the invention without however limiting it; in these examples the indications of the parts and percent refer to weight, unless stated otherwise.

Example 1. One dissolves 14 parts of 3;-amino anilide of the acid 2-hydronaphthoid in 126 parts of acetone. After complete dissolution one adds to the solution 4.7 parts of pyridine drop by drop, for fifteen minutes at 5 degrees C, 5.3 parts of methacrylic acid chloride. After two hours of stirring, filtration and rinsing of the resulting products one obtains (3'-methacrylamido)-anilide of the acid 2-hydroxynaphthoic.

One prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of the (3'-methacrylamido)	
anilide 2-hydroxynaphthoic obtained earlier	5

Acrylamide	10
Potassium persulfate	0.3
Water	84.7
Total	100.0

One carries out a polymerization under the following conditions:

Conditions:

Temperature 70 degrees C; duration one hour;

Temperature 80 degrees C; duration two hours.

After the polymerization one prepares a polymer linked to a chromogen by coupling of the diazotized 3-amino-4-methoxybenzamide with the solution of polymer linked to a coupling agent comprised of the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic in solution in the sodium hydroxide.

After coupling one adds 500 parts of methanol to precipitate the polymer linked to a chromogen. One obtains this polymer by filtration and washing.

Example 2. One dissolves 5 parts of the polymer powder prepared in example 1 in 95 parts of water. One adds three parts of aqueous solution at 37% of formaldehyde and one carries out methylation at 65 degrees C for twenty-five minutes at a pH of 9 that one controls by the addition of an aqueous solution at 5% strength of sodium carbonate.

The addition of 300 parts of methanol lets one gather the polymer linked to a chromogen that one air dries. One obtains a polymer in powder form that is easily soluble in water and that yields clear aqueous solutions.

Example 3. One dissolves three parts of the non-ethylated polymer linked to a chromogen prepared in example 1 in 97 parts water. One adds to the solution 0.5 parts of melamine and 5.4 parts of 37% aqueous formaldehyde and one controls the pH at 7.5 by the addition of a 5% aqueous solution of sodium carbonate. One obtains a clear solution by heating to 70 degrees C for ten minutes.

After cooling of the solution at 45 degrees C, one adds simultaneously .02 parts of sulfamic acid and 2.0 parts of aqueous solution at 30% of hydrochloric acid; the lowering of the pH of the solution to 4.5 causes condensation. At the end of about ten minutes one monitors the level of condensation by sampling a drop of the reaction solution that one casts into a large quantity of cold water; one notes the point where it forms a resinous precipitate.

Next one adds to the solution 0.8 parts of aqueous solution at 20% of sodium hydroxide, which brings the pH to about 10; one obtains thus a solution of the polymer linked to a chromogen. At this stage of the precipitation one does not observe and

phenomenon when one casts a drop of the solution into a large quantity of cold water.

One adds some methanol in quantities of three times the initial volume to a solution of polymer linked to a chromogen prepared by the process described in the present example; the polymer linked to a chromogen precipitates. One dissolves this precipitate of polymer in water in a 5% concentration.

One then carries out a polymerization in an emulsion at 55 degrees C for one hour, at 65 degrees C for four hours and at 80 degrees C for two hours with constant stirring and heating, in conformity with the following formula:

	Parts
Solution of the polymer linked to a chromogen	75.0
Butyl acrylate	9.5
Vinyl acetate	1.5
Vinylidene chloride	9.0
Acrylamide	0.2
Sodium phosphate	0.5
Sodium sulfonate alkylbenzene	0.5
Potassium persulfate	0.04
Water	3.76
Total	100.00

One thereby obtains a colored latex.

One also obtains a colored latex when one uses in the same operation some polymer linked to a chromogen prepared in example 2.

This example describes the preparation of a polymer linked to a chromogen that on the one hand is methylolated that makes it reactive and on the other hand contains a sulfo radical that is soluble in water, introduced by the help of sulfamic acid. It describes also the preparation of a colored latex by an operating mode that consists in mixing a polymer linked to a reactive chromogen that is soluble with some addition polymerizable monomers and a polymerization inducer, and also consists in polymerizing these monomers in the aqueous solution of the polymer linked to a chromogen.

Example 4. One dissolves five parts of the polymer linked to a non-methylolated chromogen prepared in example 1 in 95 parts of water. One adds to the colored solution ten parts of melamine and 43 parts of aqueous formaldehyde at 37%. One carries out methylation at 70 degrees C after adjusting the pH to 7.5 by adding some 5% strength aqueous sodium carbonate. After complete dissolution caused by the addition of 50 parts of butanol and one part of phosphoric acid, one carries out dehydration at 90 degrees C by azeotropic distillation of the butanol and water. After having brought the reaction to its termination by elimination of the excess butanol under reduced pressure and

concentration of the mixture in the form of a viscous solution and 50% solid materials, one obtains a resin solution of the butylmethanol-melamine type.

Example 5. One prepares (5'-acrylamido)-o-toluidide of 2-hydroxynaphthoic acid by the operating mode of example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (5'-acrylamido)-o-toluidide	
2-hydroxynaphthoic	3.0
N-methylmethanolacrylamide	7.0
Sodium phosphate	1.0
Potassium persulfate	0.1
Water	88.9
	100.0

One conducts the polymerization as described in example 1.

After polymerization one precipitates the polymer linked to a coupling agent by the addition of 300 parts of methanol. After filtration one prepares a polymer linked to a chromogen by coupling the polymer linked to the o-toluidide 2-hydroxynaphthoic obtained earlier with some o-nitro-p-chloraniline diazotized in an aqueous medium containing sodium hydroxide.

After coupling one precipitates the polymer linked to a chromogen by 1000 parts of methanol. One filters and washes the polymer linked to a chromogen.

Example 6. One prepares (4'-methacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic in conformity with the operating mode of example 1.

One prepares next the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (4'-methacrylamido)-anilide	
2-hydroxynaphthoic	3
N-methylmethyllolacrylamide	7
Methyl acrylate	1
Potassium persulfate	0.1
Water	88.9
	100.0

One conducts the polymerization as described in example 1.

After polymerization one precipitates the polymer linked to a coupling agent by the addition of 200 parts of acetone. After filtration one dissolves the polymer linked to the anilide 2-hydroxyhanpthoic in an aqueous solution that contains some sodium hydroxide and one couples it with the diazotized 2,5-dichloraniline to form the polymer linked to a chromogen.

After coupling one precipitates the polymer linked to a chromogen by the addition of 500 parts of acetone. One separates this polymer by filtration and washing with 50 parts of methylic alcohol.

Example 7. One prepares (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic as described in example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (3'-acrylamido)-anilide	
2-hydroxynaphthoic	3
Acrylamide	7
Glycidyl acrylate	1
Sodium sulfonate alkylbenzene	0.1
Potassium persulfate	0.1
Water	88.8
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one couples the polymer linked to a naphthol obtained earlier with some diazotized p-nitraniline to form the polymer linked to a chromogen that one precipitates by the addition of 300 parts of methanol and 2 parts of sodium chloride. One filters and washes the solution with 50 parts of methanol.

Example 8. One prepares sulfonated (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic by the operating mode of example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of sulfonated (3'-acrylamido)-anilide	
2-hydroxynaphthoic	3
N-(sulfomethylol) acrylamide	2
Ethylene glycol monoacrylate	6
Potassium persulfate	0.1
Water	88.9
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one couples the polymer linked to the sulfonated anilide 2-hydroxynaphthoic with some diazotized p-chloro-o-toluidine to form the polymer linked to a chromogen that one precipitates by the addition of 300 parts of methanol and 0.3 parts of sodium chloride. One filters the precipitate and one washes it with 50 parts of methanol.

Example 9. One prepares (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic by the operating mode of example 1.

One then prepares the following mixture:

	Parts
(3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic	3
Methyl methacrylate	9
Glycidyl methacrylate	1
Azobisisobutyronitrile	0.3

Cyclohexanone

86.7

100.0

One carries out the polymerization at 65 degrees C for two hours and at 70 degrees C for two hours.

After polymerization one precipitates the polymer linked to a coupling agent by the addition of 500 parts of methanol. One filters the solution, re-dissolves the precipitate in 1000 parts of a mixed solvent consisting of methanol and an aqueous solution at 20% strength of sodium hydroxide. One then divides the solution of the polymer linked to a coupling agent into three parts.

One couples the first part of the solution of the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic with some diazotized p-chloro-o-toluidine; one couples the second part with some diazotized alpha-amino anthraquinone to form a polymer linked to a chromogen. One couples the third part with a mixed diazo that consists of diazotized p-chloro-o-toluidine and diazotized alpha-amino anthraquinone to form another polymer linked to a chromogen.

After filtration, the three operations yield some polymers linked to a chromogen that has different shadings.

Example 10. One prepares (4'-methacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic by the operating mode of example 1.

One prepares next the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (4'-methacrylamido)-o-toluidide	
2-hydroxynaphthoic	3
Glycidyl acrylate	10
Polyacrylamide	0.5
Benzoyl peroxide	0.3
Water	86.3
	100.0

One carries out the polymerization in two hours at 65 degrees C and three hours at 70 degrees C.

After polymerization one filters the polymer linked to a coupling agent that has precipitated out and one washes it with a diluted aqueous solution of sodium hydroxide; one disperses it finely, with vigorous stirring, in some aqueous methanol containing some sodium hydroxide. The polymer linked to the o-toluidide 2-hydroxynaphthoic thus obtained is coupled with some diazotized alpha-amino anthraquinone to form the polymer linked to a chromogen.

After coupling one filters this polymer, one washes it with 50 parts of methanol and one dries it in the air.

Example 11. One prepares (4'-methacrylamido-2'chloro)-anilide 2-hydroxynaphthoic by the operating mode of example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
(4'-methacrylamido-2'-chloro)-anilide	
2-hydroxynaphthoic, sodium salt	5
Glycidyl methacrylate	3
Itaconate of monoglycidyl and monobutyl	2
Butyl acrylate	13
Sodium alkylbenzene sulfonate	0.5
Potassium persulfate	0.2
Water	76.3
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 10.

After polymerization one adds to the latex of the polymer linked to a coupling agent obtained earlier 20 parts of an aqueous solution at 10% strength of sodium chloride. One next couples the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic with some diazotized 2-ethylsulfonyl-5-trifluoromethylaniline to form the polymer linked to a chromogen. After coupling one precipitates this polymer with 10 parts of sodium sulfate and 100 parts of methanol. One filters the precipitate and one washes it in 50 parts of methanol.

Example 12.

One prepares acetoacetic (3'-acrylamido)-anilide by the operating mode of example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Acetoacetic (3'-acrylamido) -anilide	3
Glycidyl acrylate	7
Ethylene glycol monoacrylate	1
Alkyl ether of polyethylene glycol	0.9
Ammonium persulfate	0.1
Water	88
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 10.

After polymerization one couples the polymer linked to the acetoacetic anilide with some diazotized o-chloraniline to form the polymer linked to a chromogen. One next adds 300 parts of methanol to precipitate this polymer, one filters the precipitate, one washes it with 100 parts of water and 50 parts of methanol and one dries it in the air.

Example 13.

	Parts
Sodium salt of (3'-vinylsulfonamido) -anilide	
2-hydroxynaphthoic	5
Dilauryl itaconate	12
Octyl acrylate	3
4,6-bis- (N-butylmethyloamino) -2-vinyl-s-	

triazine	0.5
Sodium alkylarylsulfonate	0.5
Potassium persulfate	0.4
Sodium sulfite	0.5
Water	77.6
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 10.

After polymerization one precipitates the polymer linked to the anhydride 2-hydroxynaphthoic by the addition of 300 parts of methanol and 1 part of sodium sulfate with vigorous stirring. One filters the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic, one dissolves it in 150 parts of acetone and one pours the acetone solution into 100 parts of aqueous sodium hydroxide at 10%. One prepares the polymer linked to a chromogen by coupling of the diazotized 2-aminodiphenyl on the polymer linked to the 2-hydroxynaphthoic anilide.

When the coupling is terminated one precipitates the polymer linked to a chromogen by the addition of 2000 parts of water and five parts of sodium sulfate. One filters washes it in water.

Example 14. One prepares the acetoacetic (3'-acrylamido)-anilide as described in example 1.

One then prepares the following mixture:

	Parts
Acetoacetic (3'-acrylamido)-anilide	3
Acrylic acid	5
Methyl acrylate	1
Potassium persulfate	0.2
Water	90.8
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one couples the polymer linked to a coupling agent with some diazotized o-nitraniline to form the polymer linked to a chromogen.

Example 15. One prepares sulfonated acetic (4'-acrylamido)-anilide as described in example 1.

One prepares next the following mixture:

	Parts
Sulfonated acetoacetic (4'-acrylamido)-anilide	3
Acrylic acid	6
Potassium persulfate	0.1
Water	90.9
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one couples the polymer linked to a coupling agent with some diazotized m-nitraniline to form the polymer linked to a chromogen, which one precipitates by the addition of 400 parts of methanol and 5 parts of sodium chloride. One filters the precipitate and one washes it with 50 parts of methanol.

Example 16. One prepares (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic by the operating mode of example 1.

One then prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (3'-acrylamido)-anilide	
2-hydroxynaphthoic	4
Acrylamide	8
Itaconamide	2
Alkylaryl ether of polyethylene glycol	0.2
Potassium persulfate	0.3
Water	85.5
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one prepares the polymer linked to a chromogen by coupling of the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic obtained earlier with the diazotized 4-chloro-2-anisidine.

Example 17. One prepares the acetoacetic (4'-acrylamido)-anilide as described in example 1.

One then prepares the following mixture:

	Parts
Acetoacetic (4'-acrylamido)-anilide	5
Monoacrylate of ethylene glycol	9
Methyl acrylate	1
Ammonium persulfate	0.2
Water	84.8
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

One prepares next the polymer linked to a chromogen by coupling of the polymer linked to a coupling agent with diazotized o-nitro-p-anisidine. After coupling one precipitates the polymer linked to a chromogen by the addition of 500 parts of methanol, one filters it, one washes it with 50 parts of methanol.

Example 18. One dissolves 1.9 parts of 4-nitrophthalimide in 95 parts of acetone, and then one adds 15.8 parts of pyridine. One adds next drop by drop, over twenty minutes at 0 degrees C 12.6 parts of methacrylic acid chloride.

After five hours of stirring, filtration and washing one obtains N-methacryloyl-(4-nitro)-phthalimide.

The reduction of this compound by the stannous chloride and hydrochloric acid yields N-methacryloyl-(4-amino)phthalimide that one causes to react with diketene to form amido-(N-methacryloyl)-phthalimide 4-acetoacetic.

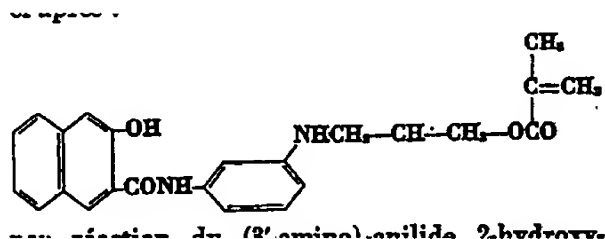
One next prepares the following mixture:

	Parts
Amido-(4-methacryloyl)-phthalimide 4-acetoacetic	5
Methyl methacrylate	15
Sodium, alkylsulfate	0.5
Benzoyl peroxide	0.2
Water	79.3
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 10.

After the polymerization one couples the polymer linked to the amidophthalimide 4-acetoacetic with the diazotized o-nitro-p-chloraniline to form the polymer linked to a chromogen that one filters and that one washes with 50 parts of water.

Example 19. One prepares a coupling agent that is polymerizable by addition that has the following structure:



by reaction of the (3'-amino)-anilide 2-hydroxynaphthoic with the glycidyl methacrylate.

One next prepares the following mixture:

	Parts
The addition polymerization coupling agent obtained earlier	4
Acrylic nitrile	13
Ethyl acrylate	2
Alkylphenyl ether of polyethylene glycol	0.5
Sodium alkylbenzene sulfonate	0.2
Potassium sulfate	0.2
Water	79.8
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 8.

The resulting latex, which contains the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic, is coupled with the diazotized 4-chloro-6-Benzamido-m-anisidine to form the polymer linked to a chromogen.

Example 20. One prepares 5-methacryl-amidonaphthol-1 as described in example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of 5-methacrylamido-naphthol-1	4

Polyethylene glycol monoacrylate	6
Methacrylic acid	2
Potassium persulfate	0.2
Water	87.8
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

One precipitates the polymer in naphthol by the addition of 500 parts of methanol and three parts sodium sulfate and one filters it. One again dissolves it in water and one couples it with the diazotized acid aniline-p-sulfonic to form the polymer linked to a chromogen.

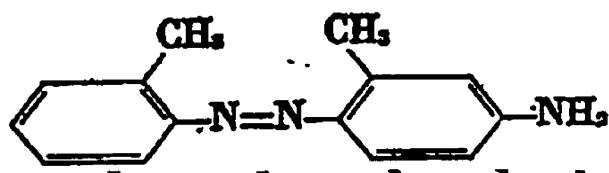
Example 21. One prepares 3-sulfo-6-acrylamidonaphthol-1 by the process of example 1.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of 3-sulfo-6-acrylamido-naphthol-1	2.5
Acrylamide	4
Methyl acrylate	0.5
Ammonium persulfate	0.1
Water	92.2
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one precipitates the polymer linked to a coupling agent by the addition of 300 parts acetone and two parts sodium sulfate, one filters it and one couples it with the diazotized derivative of the amino compound with the formula:



This coupling yields the polymer linked to a chromogen.

Example 22. One prepares 7-methacrylamidonaphthol-2 by the process of example 1.

One prepares next the following mixture:

	Parts
Sodium salt of 7-methacrylamido-naphthol-2	5
Methyl methacrylate	10.0
Sodium alkylarylsulfonate	0.5
Potassium persulfate	0.2
Water	84.3
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 8.

After polymerization one divides the latex of the polymer linked to a coupling agent into three parts. One couples the first part with diazotized o-chloraniline and the second part

with diazotized p-chloro-o-toluidine to form the polymers linked to a corresponding chromogen; and one couples the third part with the diazotized derivative mixed with o-chloraniline and p-chloro-o-toluidine to form another polymer linked to a chromogen.

Example 23. One causes 1-(m-aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone to react with the chloride of acrylic acid as described in example 1, whereby one obtains 1-(m-acrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone.

One next prepares the following mixture:

	Parts
1-(m-acrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone	3
Acrylic acid	10
Sodium oxide	6
Potassium persulfate	0.1
Water	80.9
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one couples the polymer linked to 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone with diazotized 4-chloro-3-nitraniline to form the polymer linked to a chromogen that one precipitates by addition of 600 parts of methanol and 5 parts of sodium chloride. One filters the precipitate, on washes it with 50 parts of methanol.

Example 24. One adds 14 parts of (3'-amino)anilide 2-hydroxynaphthoic and 8 parts of itaconic anhydride to 400 parts of acetone and causes a reaction at 50 degrees C for three hours. One adds 500 parts of water to the resulting solution, which causes the precipitation of the (3'-hydroxynaphthoic that one filters and that one washes in acetone).

One prepares next the following mixture:

	Parts
(3'-monoamide of itaconic acid)-anilide	
2-hydroxynaphthoic, sodium salt	2.5
Aminostyrene	4
Ethylene glycol monomethacrylate	4
Potassium persulfate	0.5
Water	89.0
	100.0

One carries out the polymerization over two hours at 70 degrees C and for three hours at 80 degrees C.

After polymerization one pours a solution of diazotized 5-nitro-o-anisidine into the solution of the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoid obtained earlier to form the polymer linked to a chromogen.

After the coupling reaction one precipitates this polymer by 500 parts of methanol, one filters and washes it in methanol.

One dissolves 5 parts of the polymer linked to a chromogen in 95 parts of water, with vigorous stirring.

One adds ethylene oxide under pressure to this solution kept under low pressure and one causes it to react with the amino radicals of the polymer linked to a chromogen at the rate of 20 moles of ethylene oxide per amino radical of the polymer linked to a chromogen.

Example 25. One prepares 1-(p-methacrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone starting with 1-(p-aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone and the chloride of methacrylic acid in conformity with the operating mode of example 23.

One prepares next the following mixture:

	Parts
1-(p-methacrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone	4
N-vinylpyrrolidone	15
2-vinyl-15-methylpyridine	2
30% solution of hydrogen peroxide	1
28% solution of ammonium peroxide	0.5
Water	77.5
	100.0

One carries out the polymerization over eight hours at 50 degrees C and for two hours at 60 degrees C. After polymerization one couples the solution of the polymer linked to

the 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone with a solution of diazotized 2,5-dichloraniline to form a polymer linked to a chromogen.

One filters this solution and one obtains a clear solution of the polymer linked to a chromogen.

Example 26. One prepares (5'-methacrylamito)-o-toluidine 2-hydroxynaphthoic from (5'-amino)-o-toluidine 2-hydroxynaphthoic and the chloride of methacrylic acid in conformity with the operating mode of example 1.

One prepares next the following mixture:

	Parts
(5'-methacrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic	3
Butyl acrylate	6
Styrene	1
Maleic anhydride	2
Azobisisobutyronitrile	0.3
Monoacetate of ethylene glycol monoethyl ether	87.7
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 9.

After polymerization one introduces into the solution three parts of diethylene triamine and one causes it to react for three hours at 70 degrees C. One then pours the solution into 400 parts of methanol that contains five parts of a 20% aqueous solution of sodium chloride, the polymer linked to the o-

toluidine 2-hydroxynaphthoic and heightened precipitate. One filters it and one washes it in methanol; the polymer linked to a coupling agent is then dissolved in a dilute aqueous solution of acetic acid and allowed to couple with the diazotized o-anisidine-4-sulfodiethylamide.

Example 27. One prepares (4'-monoamide maleic)-anilide 2-hydroxynaphthoic as described in example 24.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (4'-monoamide of maleic acid)-anilide	
2-hydroxynaphthoic	2.4
Monomethyl itaconate, monosodium salt	3.8
Methacrylamide	3
Potassium persulfate	0.3
Water	91.4
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one precipitates the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic by the addition of one part sodium chloride and 200 parts acetone. One filters the precipitate, one washes it with 30 parts acetone and one dries it in air; one gathers the polymer linked to a coupling agent.

Example 28. One prepares 1-(itaconomonoamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone from the 1-(p-aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone and the itaconic anhydride in conformity with the operating mode of example 24.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of 1-(itaconomonoamidophenyl)	
-3-methyl-5-pyrazolone	2.3
Diethyl itaconate	4
Vinylidene chloride	3
Vinyl acetate	2
Acrylamide	0.5
Acrylate of beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl	0.5
Alkylaryl ether of polyethylene glycol	1
Potassium persulfate	0.5
Water	86.2
	100.0

One carries out the polymerization in emulsion for two hours at 60 degrees C, three hours at 70 degrees C and two hours at 80 degrees C.

After polymerization one filter the resulting latex on a filter cloth with large mesh; one gathers the latex from the polymer linked to the 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone.

Example 29. One prepares acetoacetic [m-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide by reaction of the diketene with the m-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy-aniline.

One next prepares the following mixture:

	Parts
[m-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide acetoacetic	3
Lauryl itaconate monoamide	3
Methacrylamide	3
Sodium alkylsulfonate	2
Potassium persulfate	0.3
Water	88.7
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one couples the aqueous dispersion of the polymer linked to a coupling agent with a solution of diazotized 2-nitro-4-chloraniline. One precipitates the polymer linked to a chromogen by the addition of 500 parts of methanol and one part of sodium chloride. One filters the precipitate, one washes it with ten parts of acetone and one dries it in air.

One introduces five parts of the polymer linked to a chromogen obtained earlier and 0.7 parts of paraformaldehyde into

95 parts of a solution of pyridine containing 2.7 parts of pyridine chlorhydrate and one causes a reaction at 80 degrees C for six hours.

After this reaction one distills practically completely the pyridine of the solvent under reduced pressure; one adds to the residue a quantity of acetone that is three times its initial volume to cause precipitation of the polymer linked to a chromogen, which one filters.

Example 30. One prepares (4'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic by the operating mode of example 1. One next prepares the following mixture:

	Parts
Sodium salt of (4'-acrylamido)-anilide 2-hydroxy-naphthoic	3.4
Diamine -N'-dimethylolitaconic	5
Ethylene glycol monomethacrylate	3
Potassium persulfate	0.2
Water	88.4
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 1.

After polymerization one adds to the resulting solution 60 parts of an aqueous solution with 10% sodium bisulfite and one

carries out a sulfonation reaction for thirty minutes at 60 degrees C.

After filtration one precipitates in the filtrate of the polymer linked to a coupling agent by the addition of two parts sodium chloride and 500 parts methanol. One filters the precipitate, one washes it with ten parts acetone and one dries it in air.

Example 31. One prepares [3'-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide 2-hydroxynaphthoic by reaction of the 2-hydroxynaphthoic acid chloride on the 3'-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy-anilide.

One next prepares the following mixture:

	Parts
[3'-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-anilide 2-hydroxynaphthoic	3
Butyl methacrylate	8
Methacrylate of N,N-dimethylaminoethyl	2
Azobisisobutyronitrile	0.3
Monoethyl ether of ethylene glycol	86.7
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 9.

After polymerization one pours the above resulting solution into 500 parts water, which causes precipitation of the polymer

linked to a coupling agent. One filters the precipitate, one washes it in methanol, and one dries it at 45 degrees C for twelve hours. One obtains the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic.

Example 32. One prepares (4'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic by the operating ode of example 1.

One prepares next the following mixture:

	Parts
(4'-acrylamido)-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic	3
Acrylic acid	5
Azobisisobutyronitrile	0.1
Monoethyl ether of ethylene glycol	91.9
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 9.

After polymerization one pours the resulting solution into 500 parts of trichloroethylene, which causes precipitation of the polymer linked to a coupling agent that one filters, washes in trichloroethylene and that one air dries; one thus obtains the polymer linked to the o-toluidide 2-hydroxynaphthoic.

Example 33. One prepares the [4'-(gamma-acryl-beta-hydroxyoyloxy-n-propyl)-oxy-o-toluidide 2-hydroxynaphthoic by reaction of the 2-hydroxynaphthoic acid chloride on 4-(gamma-acryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy-o-toluidine.

One prepares next the following mixture:

	Parts
[4'-(gamma-acryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy] -o-toluidide 2-hydroxynaphthoic	1
Methyl acrylate	1
N-methylolacrylamide	2.5
Acrylic acid	2.5
Azobisisobutyronitrile	0.1
Monoethyl ether of ethylene glycol	94.9
	100.0

One carries out the polymerization as described in example 9.

After polymerization one pours the resulting solution into 400 parts of trichloroethylene, which causes precipitation of the polymer linked to a coupling agent. One filters the precipitate, one washes it in the trichloroethylene and one air dries it; one obtains the polymer linked to the o-toluidide 2-hydroxynaphthoic.

Example 34. One prepares the [4'-vinyl)anilide 2-hydroxynaphthoic by reaction of the 2-hydroxynaphthoic acid chloride on 4-aminostyrene..

One prepares next the following mixture:

	Parts
(4'-vinyl)anilide 2-hydroxynaphthoic	6
Ethyl acrylate	7

Butyl acrylate	3
Azobisisobutyronitrile	1.5
Methylethylketone	2.5
	100.0

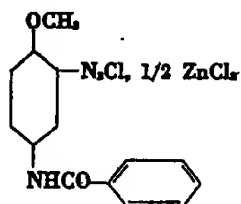
One carries out the polymerization for six hours at 75-80 degrees C. After polymerization one pours the resulting solution into 2000 parts of water, which causes precipitation of the polymer linked to a coupling agent that one filters, washes and one dries at 50 degrees C for ten hours. One gathers the polymer linked to the anilide 2-hydroxynaphthoic.

One next prepares the following mixture:

	Parts
Polymer linked to a coupling agent obtained earlier	3.8
Ethyl acrylate	23.8
Butyl acrylate	11.5
Acrylamide	0.3
Alkyl ether of polyethylene glycol	5.0
Potassium persulfate	0.4
Water	56.0
	100.0

One dissolves the polymer linked to a coupling agent in the ethyl acrylate and the butyl acrylate; one introduces next the other components, with stirring, in the polymerization container. The emulsion polymerization lasts nine hours at 50-60 degrees C.

After polymerization one adds an aqueous past of stabilized diazonium salt with the following formula and one couples it with the latex that contains the polymer linked to a coupling agent:



After filtration on a filter cloth with large mesh one gathers the latex of the polymer linked to a chromogen.

Example 35. One prepares 1-(o-sulfo-p-acrylamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone by the operating mode of example 23. One prepares next the following mixture:

	Parts
Sodium salt of 1-(o-sulfo-p-acrylamidophenyl)	
-3-methyl-5-pyrazolone	1
Ethyl acrylate	10
Methyl methacrylate	5
Alkyl ether of polyethylene glycol	3
Potassium persulfate	0.1
Water	80.9
	100.0

One carries out the polymerization at 70-75 degrees C for eight hours. After polymerization one adds an aqueous paste of

the double salt of zinc chloride of the o-nitrophenyl diazonium chloride and one couples it with the latex of the polymer linked to a coupling agent.

One filters it over a filter fabric with large mesh and one obtains the polymer linked to a chromogen.

Example 36. One mixes the following ingredients:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen obtained in the first stage of preparation of example 3	35.0
Alkyl ether of polyethylene glycol	1.0
Oil of turpentine	64.0
	100.0

The mixture obtained in this manner is stirred vigorously in a homogenization mixing unit, one obtains an oil-in-water type emulsion that can be used as the printing ink for textile materials. This emulsion is applied in printing on a fabric with the help of a gravure type printing press, dried on a cylinder heated to 130 degrees C for five minutes in air, one obtains a fabric that carries clear impressions that have great resistance to abrasion, to washing and to organic solvents.

Example 37. In a reaction vessel one prepares by polymerization in emulsion a latex with about 28% resin by using the following ingredients:

Parts

N-methylolacrylamide	2.0
Butyl acrylate	13.0
Vinylidene chloride	13.0
Sodium hydroxide	0.2
Potassium phosphate	0.8
Sodium alkylarylsulfonate	0.95
Sodium persulfate	0.05
Water	70.0
	100.0

One next mixes the following ingredients:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen obtained in example 5	30
Latex prepared earlier	10
Ether of polyethylene glycol of nonylphenol	1
Oil of turpentine	59
	100.0

The resulting mixture is subjected to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains an emulsion of the oil-in-water type that will be used as the printing ink for textile fabrics.

One prints the emulsion on a fabric by the help of a printing press, one dries it on a cylinder heated with steam and one heats it to 130 degrees C for five minutes in air; one

obtains a fabric that carries clear impressions that have high resistance to abrasion, washing and organic solvents.

Example 38. One prepares a paste or the polymer linked to a chromogen and insoluble by precipitation of the solution of polymer linked to a chromogen that is obtained in example 3. The precipitation is carried out by acidification in hydrochloric acid or by the addition of an aqueous solution of barium chloride.

One next mixes the following ingredients:

	Parts
Paste of the polymer linked to a chromogen and insoluble that was obtained earlier	80
Polyethylene glycol ether of nonylphenol	20
	100

One subjects the mixture to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains a thick paste of the polymer linked to a chromogen that is dispersible in water.

One next mixes the following ingredients:

	Parts
The polymer linked to a chromogen that is dispersible in water obtained earlier	10
The latex prepared in example 24	27
2% aqueous solution of hexamethylene-bis-ethylene urea	3

Turpentine oil

60

100

One subjects this mixture to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains an emulsion of the oil-in-water type that can be used as a printing ink for textile materials.

One applies this emulsion of printing ink on a fabric by the help of a printing press, one dries it on the cylinder heated with steam and one heats it to 130 degrees C for five minutes in air; one obtains a fabric that carries some clear impressions that have good resistance to abrasion, washing, and organic solvents.

Example 39

	Parts
Glycidyl methacrylate	4.0
Acrylamide	1.0
Butyl acrylate	25.0
Sodium alkylarylsulfonate	0.9
Ammonium persulfate	0.1
Water	69.0
	100.0

One causes the above ingredients to react at 70-80 degrees C for six hours in an emulsion polymerization container. The resulting latex contains about 28% resin.

One mixes next the following ingredients:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 7	25
The latex prepared above	5
Turpentine oil	70
	100

The mixture is subjected to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains an emulsion of the oil-in-water type that can be used as the printing ink for textile materials.

One applies this printing emulsion to a fabric by the help of a printing press with silk screen, one dries it on a cylinder heated by steam, one immerses the fabric in a 0.2% aqueous solution of sodium hydroxide, one heats it and one dries it; one obtains a fabric that carries some clear impressions that have good resistance to abrasion, washing and organic solvents.

Example 40. One mixes the following ingredients:

	Parts
Solution of the polymer linked to a chromogen obtained in example 2	25
2% aqueous solution of hexamethylene bis-ethylene urea	5

Alkyl ether of polyethylene glycol	1
Turpentine oil	59
	100

One subjects the mixture to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains an emulsion of the oil-in-water type that can be used as the printing ink for textile materials.

This emulsion is applied by printing on the warp threads provided for a fabric by the help of a printing press with screen, dried on a cylinder heated with steam and subjected to heating. One next weaves the warp threads with the with some white or colored weft threads; one obtains a magnificent multicolored printed fabric that carries some clear impressions that have good resistance to chemical agents and remarkable physical properties.

Example 41. One mixes the following ingredients:

	Parts
Stannous chloride	5
Urea	3
Water	31
Polyethylene glycol ether of nonylphenol	1
Turpentine oil	60
	100

One stirs the mixture in a homogenization mixing unit; one obtains an emulsion of the oil-in-water type that can be used as a highly resistant printing ink.

One mixes the following ingredients:

	Parts
Oil-in-water emulsion obtained above	90
5% solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 5	10
	100

The mixture is a colored and highly resistant printing ink.

This ink is applied by printing to a fabric that has been immersed previously in a solution of Naphthol AS and dried on a cylinder heated by steam. The fabric is then colored in a developing solution and washed. After elimination of the excess Naphthol AS by an aqueous solution at 0.2% strength of sodium hydroxide one washes the colored fabric and one dries it on a steam heated cylinder; one obtains a dyed fabric of brilliant color that has excellent resistance to abrasion, washing and organic solvents.

Example 42. One mixes the following ingredients:

	Parts
5% aqueous solution of methylcellulose	50
10% solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 1	20

Paste of zinc oxide 1:1	20
Water	10
	100

The resistant printing ink thus obtained is applied to a fabric by printing. After drying and heat treatment, one immerses the fabric in an aniline sizing solution that consists of the following ingredients:

	Parts
3% aqueous solution of methylcellulose	8
Aniline oil	0.55
Aniline salt	8.5
Potassium ferrocyanide	5.4
Sodium chlorate	2
Water	74.6
	100.00

One dries the fabric on a steam heated cylinder for fifteen minutes, then one treats it with a solution of sodium bichromate at 50 degrees C. After washing and boiling one obtains a dyed fabric with a clear and highly resistant shading.

Example 43. One mixes the following ingredients in the form of a paste:

	Parts
Ammonia	2
Water	32

Polyethylene glycol ether of octylphenol	1
Turpentine oil	65
	100

One next mixes the following ingredients:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 16	10
Paste prepared above	75
Rongalite solution (1:1)	15
	100

One next applies the mixture by printing on a fabric previously dyed with a direct coloring agent; one dries the fabric on a cylinder heated with steam, one subjects it to heating for five to fifteen minutes under traditional steam treatment conditions, one washes it and one dries it; one obtains a remarkable printed fabric, with brilliant shading that has excellent resistance to chemical agents and superior physical properties.

Example 44. One prepares a printing ink with the following ingredients:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen obtained in example 1	35
Alkyl ether of polyethylene glycol	1

Turpentine oil

64

100

One applies this printing ink to a cleaned and whitened fabric; after drying on a steam heated cylinder one applies by printing a mixture of the following ingredients:

	Parts
Rapidogene (red) coloring agent	5
Methanol	5
Aqueous solution of sodium hydroxide with 38% Be	3
Water	12
5% aqueous solution of methylcellulose	75
	100

One next heats the fabric in a quick aging device to cause development of the coloring. After washing, soap application, washing and drying one obtains a fabric decorated in two colors.

Example 45. One wets with water a mixed fabric of fibers of terephthalate and fibers of cotton, then one immerses it in a Jigger lined with a solution of the polymer linked to a chromogen obtained in example 6 in 200 liters of water (ratio 1:4). One dyes it at high temperature until one obtains the desired shade.

After dyeing, one washes the fabric and one dries it on a steam heated cylinder, then one heats it to 130 degrees C for five minutes; one obtains a printed fabric with clear shading

that has excellent resistance to abrasion, washing and organic solvents.

Example 46. One mixes 95 parts of a 3% aqueous solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 16 and 5 parts of a 10% aqueous solution of a melamine-formaldehyde condensate with a quantity of water representing 20 times their volume. The resulting solution is used as a dye bath at 130 degrees C for five minutes on a polished and bleached cotton thread; one obtains a splendid printed thread that has excellent chemical properties and excellent properties of resistance.

Example 47. One mixes the following ingredients:

Latex of the polymer linked to a chromogen prepared in example 3	30
Polyethylene glycol ether of lauryl alcohol	1
Turpentine oil	39
50% solution in xylene of a fatty alkyd resin	30
	100

The mixture is subjected to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains a printing ink of the oil-in-water type.

One applies this ink by printing on a non-woven material prepared by the help of various binders and synthetic fibers such as fibers of polyacrylonitrile, polyamides, polyester, and so forth, and natural fibers such as fibers of cotton. One then

dries the materials on a cylinder heated by steam and one heats them to 130 degrees C for five minutes in air; one obtains a non-woven material printed in a clear and brilliant shade that has excellent chemical and physical properties.

Example 48. One prepares three parts of paper paste by complete dispersion in a stick and one completes it to a final volume of 100 parts by the addition of water.

One next mixes the dispersion with ten parts of a mixture consisting of resin soap, titanium oxide, and 5% aqueous solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 2; by controlling the pH of the dispersion of ink in a slightly acidic medium (4.5-5.0) by the help of 0.2 parts of aluminum sulfate, one causes fixing of the polymer linked to a chromogen. One next changes over in the paper making machine to a colored paper with weight of 130 g/m squared.

The operating mode used in this example allows one to increase to a considerable extent the yield of charge materials compared to the yield normally seen in the usual manufacture of colored paper.

Simultaneously the quality of the paper is improved and the degradations caused normally by the charges to the pigments are eliminated.

Example 49. One subjects a mixture of the following ingredients to vigorous stirring in a mixing unit:

Latex prepared as described in example 36	80
10% solution of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 28	20
	100

One applies the mixture in a homogeneous way to a sheet of fibers distributed randomly, and consisting of 75% fibers of nylon and 25% of spun rayon; one dries the fibrous sheet at 130 degrees C for ten minutes; one obtains a non-woven fabric, which is resistant and pleasantly colored that has excellent properties.

Example 50. One mixes 358 parts of a 4.8% aqueous solution of sodium hydroxide and 80 parts cellulose xanthate. One adds to this solution 10 parts of the 5% solution of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 1 and 0.3 parts of titanium oxide; after filtration and elimination of the foam, one draws the fiber in a usual type coagulation bath and one draws the fiber in a second bath at 80-90 degrees C. After washing and drying at 50 degrees C for three hours one obtains a viscous rayon.

This operating mode lets one eliminate completely the disadvantages such as loss of the pigment in the coagulation bath or the limitations imposed on the particle size capable of being used.

Example 51. One introduces into a dissolving unit 80 parts polyvinyl alcohol completely free of sodium acetate and one prepares a 15% solution of it by the addition of 453 parts water. The complete dissolution of the polyvinyl alcohol can be obtained by controlling the pH in a slightly alkaline medium (pH 8 to 9) or by heating at 60-80 degrees C for ten to 15 hours.

One stirs vigorously the resulting solution with ten parts of a 5% solution of the polymer linked to a chromogen obtained in example 16; one obtains a homogeneous solution.

After filtration and elimination of the foam, one draws this solution through a coagulation bath, one heats it to 200-300 degrees C for a few minutes and one acetalyzes it; one thereby obtains a colored polyvinyl fiber.

The operating mode of this example lets one eliminate completely the disadvantages such as loss of the pigment in the coagulation bath and the limits imposed on the particle size.

Example 52. One mixes five parts of a 10% solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 19 in dimethylformamide and 95 parts of a 10% solution of polyacrylic nitrile in dimethylformamide; one obtains a homogeneous solution.

One spins this solution and one obtains a colored thread of clear shade in a traditional wet spinning operation. The

resulting polyacrylic nitrile transparent thread has a remarkable appearance.

Example 53. One prepares a printing ink for a cellulose film or polyethylene film from the following ingredients:

	Parts
80% solution of the polymer linked to a chromogen and soluble in oil described in example 4	10
Polyamide condensate	30
Butanol	30
Toluene	30
	100

The polymer linked to a chromogen, comprised of a self-reticulable resin, fixes a large number of pigment molecules in the form of pigment particles. Subsequently the resulting colored impressions by gravure printing have excellent properties of resistance to friction and solvents.

Example 54.	Parts
The polymer linked to a chromogen of example 13	27.9
Barium sulfate	13.1
Varnish for printing ink	59.0
	100.0

One prepares from the above composition an offset printing ink by mixing it on a three cylinder calendering machine.

The polymer linked to a chromogen, which is comprised of a self-reticulable resin, fixes a large number of pigment molecules. In addition, since it contains in its structure an organophilic group, the color is dispersed correctly in a varnish for the printing ink. The printing ink obtained in this way has a remarkable tinctorial power and a good printing ability. One obtains by offset printing some colored print copies that have excellent stability during friction and other advantageous physical and chemical properties.

Example 55. One prepares an emulsion printing ink of the oil-in-water type from the following composition:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen described in example 5	35
Alkyl ether of polyethylene glycol	1
Xylene	64
	100

This emulsion is printed on paper by the gravure printing process; one obtains a print with remarkable appearance after heating until dry. The color is firmly fixed on the fibers of the paper by reaction with these fibers, so that the printed paper has excellent properties of resistance to off-setting, friction and solvents.

Example 56. One obtains a printing ink with aqueous base by careful mixing of the following components in a colloidal mill:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen described in example 7	35
Gum arabic	50
Water	15
	100

This printing ink is used for printing wallpaper that will be used for covering walls, by the flexographic printing technique. After heating of the paper until dry the coloring agent is firmly fixed on the paper fibers due to its reaction with these fibers; the paper thus printed on has excellent properties of resistance to offsetting, friction and solvents.

Example 57. One grinds uniformly a 5% solution of the polymer linked to a chromogen described in example 12 in a xylene/acetate mixture of cellosolve/methyl-ethylketone 4:3:3 on the surface of a leather article by the help of a high pressure spray nozzle; one dries the leather in the air, and one obtains a colored leather.

Example 58.	Parts
8% solution of the polymer linked to a chromogen described in example 3	35.0
Alkyl ether and polyethylene glycol	1.0

Turpentine oil

64.0

100.0

One mixes the above components and one subjects them to vigorous stirring in a homogenization mixing unit; one obtains a printing ink in an emulsion of the oil-in-water type.

One prints with this ink on degreased leather. After drying of the leather in air at 40 degrees C one obtains a printed leather product.

Example 59. One prepares a solution of ten parts of the polymer linked to a chromogen described in example 6 in 200 parts of water.

One immerses some degreased leather into this solution at ambient temperature for five minutes. After drying of the leather at 40 degrees C the leather dyed by soaking has excellent color fastness, properties superior to those of a leather obtained by a traditional technique; a single treatment in the calendar gives it a more regular grain. As one can determine from the present example the dyeing temperature can be relatively low in the invention compared to the temperature seen in a traditional technique, and consequently the operation is much more economical.

Example 60. One mixes together, for the preparation of a stamp pad ink, a polymer linked to a chromogen prepared as described in example 17, some glycerin in a quantity

approximately two times the weight of the polymer, and some appropriate additives known in the trade.

The drawings or patterns printed on paper or fabric by the help of this ink by commonly known printing techniques have excellent physical and chemical properties of resistance.

When one replaces the polymer linked to a chromogen of example 17 by that of example 21, one will obtain a similar coloring.

Example 61. One prepares the following mixture:

	Parts
Powder of the polymer linked to a chromogen and soluble in the oil prepared as described in example 13	80
Linseed oil	20
	100

The mixture is next kneaded; one obtains an oil based paint that has excellent dispersibility, sufficient concentration and a brilliant gloss. The coatings obtained by the use of this paint have brilliant shadings and excellent color fastness during friction.

Example 62. One mixes the following components:

	Parts
10% solution of the polymer linked to a chromogen prepared in example 14	50
Aqueous 30% solution of gum arabic	30

One thereby obtains a water based paint that one dilutes with a sufficient quantity of water before application. The paintings obtained on paper by the use of this composition have excellent color fastness during friction, due to the fact that the polymer linked to a chromogen has reacted with the cellulose of the paper and has set on the paper. The resulting paintings have some brilliant shadings and excellent chemical resistance.

Example 63. One mixes together in a dissolving unit 10 parts of the polymer linked to a chromogen and that is soluble in oil prepared in example 4, 30 parts of alkyl resin, 35 parts of butanol and 25 parts of toluene; one obtains an ink for printing on hard wood.

This ink is applied to strips of hard wood already coated with a good primer layer, by an offset gravure printing press. One dries the strips in the air and one heats them in warm air; one obtains some colored strips that have excellent properties of coloring and good friction resistance.

In the traditional printing technique on boards of hard wood one must apply to the printed surface an exterior coating of transparent resin. In the process of the invention one obtains impressions that have excellent resistance to friction without it

being necessary to involve the final coating with the transparent resin.

Example 64. One immerses some chips of wood in an aqueous solution of the polymer linked to a chromogen of example 8 and one dries it; one obtains some colored chip that have excellent chemical resistance.

Example 65. One applies to a wood product, by uniform spraying by the aid of a high pressure spray gun, the solution of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 11 in the mixture xylene/ethylcellosolve/methylethylketon 2:1:1.

After drying of the wood product in the air one obtains a colored product whose color has excellent fastness.

Example 66. One prepares an emulsion of polyvinyl acetate by polymerization of the following components:

	Parts
5% aqueous solution of polyvinyl alcohol	200
Vinyl acetate	100
Potassium persulfate	0.7
Dimethyl phthalate	10
	310.7

One mixes with the emulsion of polyvinyl acetate obtained above nine parts of titanium oxide, ten parts of water and five parts of a 5% aqueous solution of sodium phosphate; one obtains a

white paint based on polyvinyl acetate obtained by polymerization in emulsion. After the addition to this paint of a polymer linked to a chromogen prepared as described in example 3 one applies the paint in an emulsion to the wood product; one obtains a colored product that has a remarkable appearance and excellent durability.

Example 67. One mixes six parts of casein and ten parts of starch with 30 parts of water. One lets the starch and the casein expand then one adds 20 parts of a 5% aqueous solution of sodium hydroxide and one heats it to 60 degrees C; the casein and the starch dissolve completely and one obtains a clear solution.

One adds to this solution 50 parts of an aqueous 3% concentrated solution of paint to the soluble casein. One mixes with this paint, with stirring, the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 7.

One uses the colored paint obtained in this way to paint some chips of wood that one dries in the air; one obtains some chips of colored wood that have excellent durability.

Example 68. One dissolves one part of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 9 in six parts of ethylcellosolve and one mixes it with 17 parts of a solution of thermosetting acrylic resin at 40% strength in the xylene/methylethylketone mixture with ration 1:1 and three parts of a 50% solution of epoxy resin in the cellosolve acetate.

After dilution to an appropriate viscosity, one applies the resulting paint by spraying to a steel plate. One heats it to 150 degrees C for thirty minutes; one obtains a steel plate that has a transparent and colored coating that has excellent resistance to mechanical tests.

Example 69. One boils for four hours at 40-45 degrees C a mixture of 300 parts of formaline at 38% strength and 100 parts of urea. After evaporation of the moisture one distills the mixture under reduced pressure; the distillation residue is a sticky condensate, and transparent when one dissolves it in alcohol; this resin solution is then applied to sheets.

One immerses the upper sheet in the resin solution in which one has dissolved previously a polymer linked to a chromogen prepared as described in example 1. One dries the sheet in the air and one applies to this sheet other sheets, to form a laminated product that one compresses at 130 degrees C under a pressure of 105 kg/cm squared; one obtains a colored laminated plate that has excellent properties.

Example 70. One mixes until homogenized 90 parts of a rubber latex controlled to have a content of 25% rubber by the addition of water and ten parts of the colored latex prepared as described in example 3; one thereby obtains a colored rubber latex.

By coagulation and subsequent treatment according to known techniques one obtains a colored rubber that has a remarkable appearance.

In this operation the reticulation of the raw rubber is accelerated by the heat of vulcanization to the degree that the resulting rubber does not have any of the traces of deterioration and oxidation that are frequent in the known coloring techniques.

Example 71. One mixes the following components:

Polymer linked to a chromogen prepared as described in example 13	1 part
Treatment oil for the rubber	1 part

One next mixes this composition on a calendering machine with two cylinders with 100 parts of raw rubber; one obtains a sheet of colored rubber that has a remarkable appearance.

In this operation the rubber is brought by the release of heat to a temperature of 100 to 130 degrees C during the calendering. The operation requires about fifteen minutes and consequently the reticulation of the rubber is considerably accelerated. This rapid reticulation contributes to the strengthening of the rubber and also the elimination of the degradation and oxidation factors.

Example 72. One mixes 95 parts of xylene/butyl acetate in a 1:1 ratio with five parts of the polymer linked to a chromogen

prepared as described in example 10; one obtains a colored solution that one applies uniformly by spraying with a spray gun at high pressure to the surface of a very dry cement wall; one lets it air dry; the cement wall is then colored.

The coloring technique allows one to apply to the surface of a cement wall a remarkable coloration that has an excellent covering power. Therefore, the coloring solutions of the type discussed in the present example are advantageously used for coloring materials that are made of cement, slate, mortar and so forth.

Example 73. One prepares the following mixture:

	Parts
Methyl methacrylate	150
Azobisisobutyronitrile	0.4
Powder of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 18	0.1
	150.5

One dissolves the polymer powder and the azobisisobutyronitrile in the methyl methacrylate. After heating at 80 degrees C for ten minutes one cools the solution and filters it.

The syrupy solution obtained in this way is poured between to plates of glass arranged in parallel and the whole unit is held in a 50 degree water bath; the monomer polymerizes between

the plates and one obtains a plate of colored methyl polymethacrylate.

Example 74. One prepares the following mixture:

Methyl polymethacrylate	150
Powder of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 18	0.1
	150.1

The mixing is carried out in a drum until homogeneity is reached; the introduction of this mixture into a pressure molding machine yields a uniformly colored molded methyl polymethacrylate.

Example 75. One mixes 1000 parts of fatty acids and one part of the polymer linked to a chromogen described in example 15. One fabricates with this mixture a soap in conformity with the traditional manufacturing technique for soap, which includes the stages of saponification, salting out, cooling and cutting; one obtains a colored soap.

One can carry out a similar operation of coloring by replacing the polymer linked to a chromogen of example 15 by that of example 20.

Example 76. One dissolves two parts of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 22 in three parts of benzyl alcohol and one adds the well known appropriate additives so as to form a ball point pen ink.

In the known inks for ball point pens, at the end of long durations of preservation coloring agent crystals are formed that become bigger. In the ink of this example, this phenomenon does not occur. Writing done with this ink does not flow into the oils and the fatty substances, which is an advantageous property for ball point inks.

Example 77. One mixes until homogeneity is reached four parts of a 0.5% aqueous solution of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 24 with 96 parts of a 20% aqueous solution of a detergent such as an alkylbenzene sodium sulfate that contains three parts of sodium sulfate. One dries this solution in an atomizer; one obtains a colored detergent powder.

Example 78. One inserts in a felt tip pen type writing instrument a clear solution of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 25 and some ethylene glycol that is a well known additive. This felt tip pen ink, of the aqueous type, can also be used in a nylon filament type writing instrument.

Example 79. One immerses a white cotton fabric in a dye bath that contains the following ingredients:

	Parts
2% acid aqueous solution of the polymer linked to	
a chromogen prepared as in example 26	98

Diacetate of N,N,N',N'-tetraglycidylhexamethylene	
diamine	0.5
Water	1.5
	100.0

One withdraws the fabric from the dye bath, one inserts it in a 0.3% aqueous solution of sodium hydroxide, one rinses it with water and one dries it. After this treatment one obtains a colored fabric that has excellent properties of fastness during washing and friction.

Example 80. One mixes five parts of the polymer linked to a coupling agent prepared as described in example 27 with ten parts of a 10% aqueous solution of sodium hydroxide and one dilutes it with water up to a final volume of 100 parts.

One mixes then this solution with four parts of a 50% aqueous solution of hexamethylolmelamine and 20 parts of a latex (40% solid materials), an acrylate copolymer of ethyl-styrene-N-methylolacrylamide (80:18:2).

One sizes a fabric of white polyester with the help of a bath containing the above mixture for ten minutes, one wrings it dry in cylinders and one air dries it. One then immerses the fabric impregnated with the polymer linked to a coupling agent for thirty minutes in a developer bath that contains some diazotized 4,4'-diaminodiphenyl.

The developed fabric is then wrung dry through cylinders, rinsed in water and dried on a cylinder heated by steam. After setting at 140 degrees C for five minutes one obtains a colored polyester fabric that has excellent properties.

Example 81. One prepares in an efficient mixing unit a mixture of the following ingredients:

	Parts
A latex of the polymer linked to a coupling agent prepared as described in example 28	90
Diglycidic ether of polyethylene glycol	1
Hexamethylene diamine	2
Sodium hydroxide	0.1
Water	6.9
	100.0

Next one immerses in a bath of the above mixture that contains the latex of the polymer linked to a coupling agent a sheet of fibers distributed randomly and consisting of short fibers of polyester, cellulose acetate and viscose rayon. One wrings dry the impregnated fabric in a cylinder wringing unit and one dries it at 130 degrees C for five minutes. One obtains a non-woven material that one immerses for thirty minutes in a developing bath that contains the double salt of zinc chloride of 4-chlorodiphenylether-2-diazonium.

One wrings dry the developed fabric on cylinders, one rinses it in water and one dries it on a cylinder heated by steam. After setting at 140 degrees C for two minutes one obtains a non-woven colored material that has excellent properties.

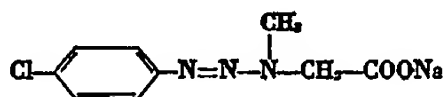
Example 82. One mixes the following ingredients:

	Parts
5% solution of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 29	40
Glyoxal	0.5
Water	59.5
	100.0

One immerses a white cotton fabric in a bath of the above solution, one wrings it dry on cylinders, one dries it at 60 degrees C and one sets it for five minutes at 130 degrees C; one obtains a lightly colored fabric that has good properties.

Example 83. One dissolves two parts of the polymer linked to a coupling agent prepared as described in example 30 in 18 parts of a 1.5% aqueous solution of sodium hydroxide.

In another container one diazotizes some 4-chloro-2-anisidine and one stabilizes it with the sodium salt of sarcosine; one obtains a stabilized diazotized amino compound that has the following structure:



One adds 0.55 parts of the stabilized diazotized amino compound to the aqueous solution of the polymer linked to a coupling agent; the diazotized compound dissolves completely. One next mixes with the resulting solution 15 parts of a 5% solution of sodium alginate to form a printing ink.

One uses this ink to print a white fabric that consists of cotton and polyester fibers, in a printing press with silk screen. The printed fabric is then treated for ten minutes in a steam process acid bath and then washed in a dilute solution of soap. After rinsing in water and drying on a steam heated cylinder, one obtains a printed fabric.

Example 84. One dissolves five parts of the polymer linked to a coupling agent prepared as described in example 31 in 95 parts of a mixture of acetone and benzene in equal parts. To the resulting solution one adds 1000 parts of a 20% dispersion of polyvinyl chloride in a mixture of acetone and benzene in equal parts.

One spins the resulting mixture by a traditional dry spinning technique. The resulting fiber, which contains the polymer linked to a coupling agent, is impregnated for forty minutes in a bath that contains diazotized 4'-amino-2'-5'-dimethoxybenzanilide. After being rinsed in water one obtains a colored fiber.

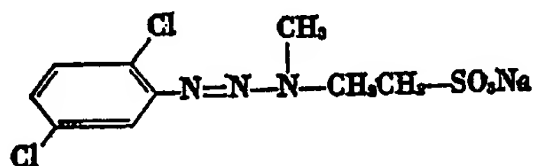
Example 85. One adds three parts of the polymer linked to a coupling agent prepared as described in example 32 to eight parts of a 10% aqueous solution of sodium hydroxide and one dilutes it in water to a final weight of 200 parts.

One impregnates in addition a leather in hot water: one squeezes it between cylinders, one immerses it for ten minutes in the above solution that contains the polymer linked to a coupling agent. One causes the impregnated leather to pass over a calender and one immerses it for ten minutes in a bath that contains some diazotized 4-nitrophenylazo-2,5-dimethoxy-4-aminobenzene.

After being developed, one wrings dry the colored leather over a cylinder, one immerses it in a bath with pH of 3 that contains a sulfonic acid and sodium chloride and one removes it from this bath. The resulting colored leather is then tanned by a traditional technique in a bath acidified by sulfuric acid with the help of sodium bichromate and glucose.

Example 86. One mixes four parts of the polymer linked to a coupling agent prepared as described in example 33 with six parts of a 5% aqueous solution of sodium hydroxide and one dilutes it in water to a final weight of 40 parts.

In another container one diazotizes some 2,5-dichloraniline and one stabilizes it with a sodium salt of N-methyltauring; one obtains the amino and diazotized compound with the formula:



One adds 9.6 parts of this diazotized compound to the aqueous solution of the polymer linked to a coupling agent; the diazotized compound dissolves completely. One mixes with this solution of the polymer linked to a coupling agent and the diazotized compound 30 parts of a paste in emulsion of the oil-in-water kind that consists of mineral oil, polyethylene glycol distearate and water (70:2:28) to form a printing ink.

One applies this printing ink to a leather by the help of a silk screen printing press; one dries it at 60 degrees C for ten minutes. One treats the printed leather in a bath of 0.2% aqueous acetic acid at 60 degrees C for thirty minutes. A rinsing in water, spin drying on a cylinder and air drying yield a printed leather that has good properties.

Example 87. One prepares a printing ink by the help of the following ingredients:

	Parts
Latex of the polymer linked to a chromogen prepared as described in example 34	30
Water	9
Mineral oil	60

Polyethylene glycol distearate

1

100

One applies this printing ink to a white fabric that consists of mixed fibers of polyester and cotton.

After setting for five minutes at 140 degrees C, one obtains an excellent printed fabric.

Example 88. One impregnates a white fabric of polypropylene in a dye bath that contains 99 parts of a latex of polymer linked to a chromogen prepared as described in example 34 and one part of methyldimethylolmelamine.

After spin drying on cylinders, one dries the dyed fabric in air then on cylinders heated by steam for fifteen minutes; one obtains a dyed fabric that has excellent properties.

Example 89. One prepares a printing ink from the following ingredients:

	Parts
Latex of polymer linked to a chromogen prepared as described in example 35	30
Water	9
Polyethylene glycol distearate	1
Mineral oil	60
	100

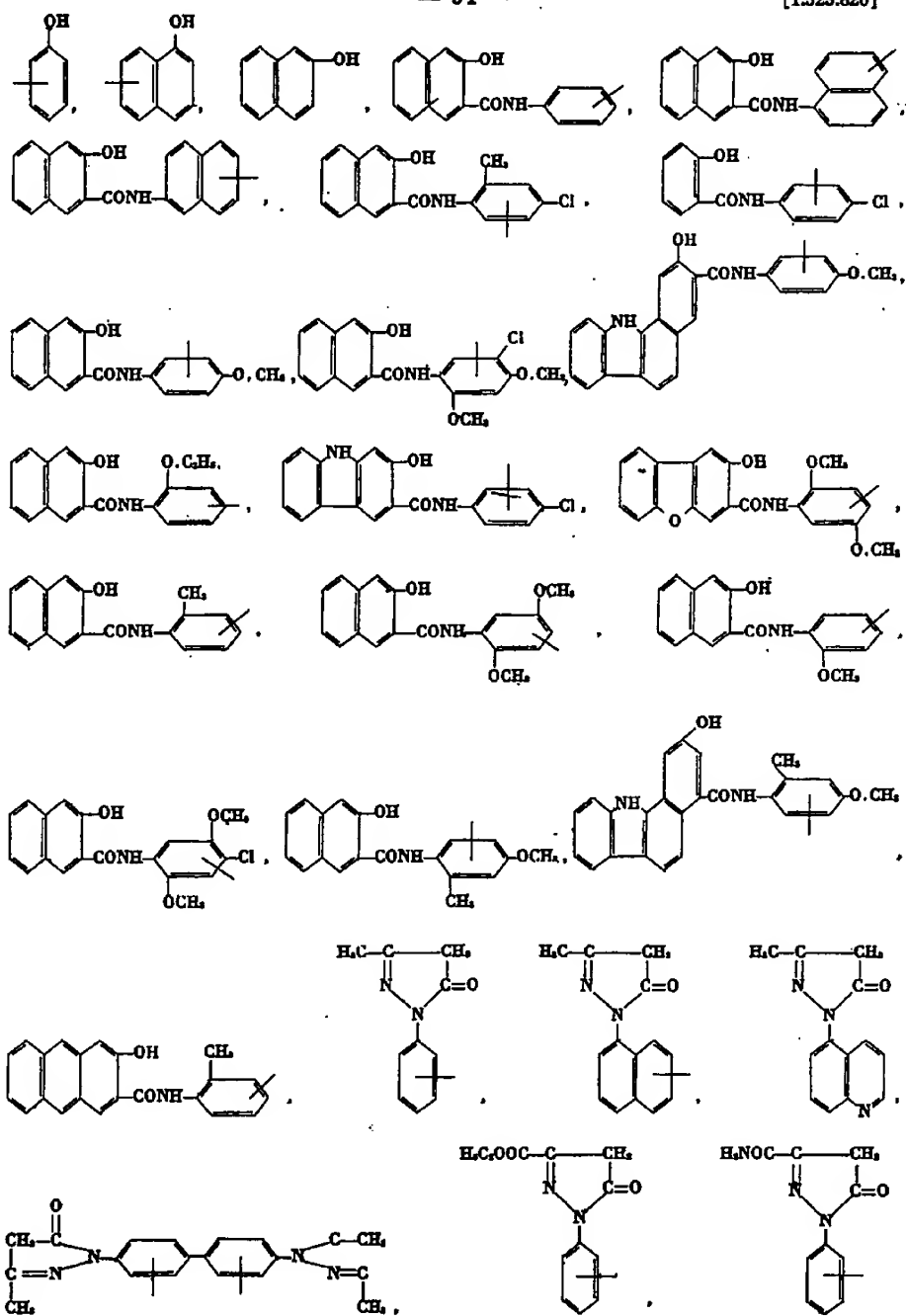
One applies this printing ink to paper by the help of a printing press. After drying one obtains a printed paper.

The invention having been described in detail one can readily understand that other modifications could be made to it without thereby departing from the scope of the invention.

CLAIMS

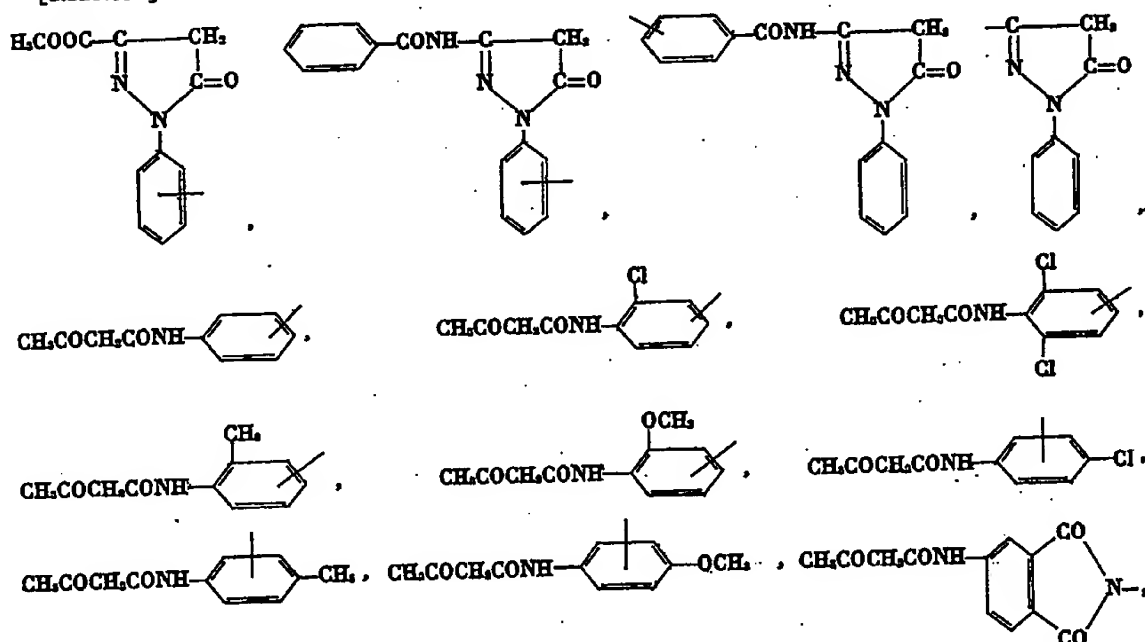
A. A process for preparing a polymer linked to a coupling agent, especially notable for the following points, taken separately or in various combinations:

1. One inserts a functional radical that is polymerizable by addition into a coupling agent that has one of the following formulas:

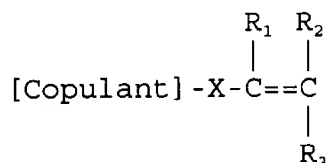


- [1.523.820]

- 32 -



or in the aforementioned coupling agent radicals that contain in addition a radical selected from the group formed by the sulfonic and carboxylic acid radicals, the said coupling agents being capable of coupling with a diazonium compound with formation of a compound having the general formula:



Copulant = coupling agent

in which R₁, R₂ and R₃ represent respectively atoms of hydrogen or radicals; X is a bridge selected in the group formed by the

radicals: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$, $-\text{COOCH}_3$,
 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, COOC_3H_7 , $-\text{COOC}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, -
 $\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$,

X is a bridge selected in the group formed by the radicals: -
 NHSO- , $\text{NHSO}_2\text{-}$, $-\text{NHCONH-}$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-OCO-}$,

OH

$-\text{NH-CH}_2\text{-NHCO-}$,

$-\text{O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-OCO}$

OH

and the direct bond between the coupling agent radical and the vinyl radical, one mixes this coupling agent compound with a monomer that is polymerizable by addition and one co-polymerizes the said coupling agent compound and the said monomer so as to form a polymer linked to a coupling agent and that is capable of coupling with a diazonium salt;

2. The monomer that is polymerizable by addition is selected in the group formed by vinyl formiate, vinyl acetate, vinyl chloracetate, vinyl propionate, vinyl stearate, vinyl oleate, vinyl benzoate, vinyl chloride, vinylidene chloride, methylvinylketone, styrene, methylstyrene, chlorostyrene, vinylphenol, nitrostyrene, aminostyrene, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, monomethyl itaconate, monobutyl itaconate, monohexyl itaconate, monomethyl maleate, monoethyl maleate,

monobutyl maleate, monoethyl fumarate, monobutyl fumarate, itaconic anhydride, maleic anhydride, methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl crotonate, dimethyl itaconate, dimethyl maleate, dimethyl fumarate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl crotonate, diethyl itaconate, diethyl maleate, diethyl fumarate, propyl acrylate, propyl methacrylate, dipropyl itaconate, butyl acrylate, butyl methacrylate, butyl crotonate, dibutyl itaconate, dibutyl maleate, dibutyl fumarate, amyl acrylate, amyl methacrylate, diamyl itaconate, hexyl acrylate, hexyl methacrylate, hexyl itaconate, Octyl acrylate, octyl methacrylate, octyl crotonate, dioctyl itaconate, dioctyl maleate, dioctyl fumarate, lauryl acrylate, lauryl methacrylate, lauryl crotonate, dilauryl itaconate, stearyl acrylate, stearyl methacrylate, distearyl itaconate, methyl alpha-chloracrylate, ethyl alpha-chloracetate, ethylene glycol monoacrylate, ethylene glycol monomethacrylate, ethylene glycol monocrotonate, ethylene glycol monoitaconate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, ethylene glycol diitaconate, polyethylene glycol monoacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, polyethylene glycol monoitaconate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol monoacrylate, propylene glycol monomethacrylate, propylene glycol monoitaconate, propylene glycol diacrylate, propylene glycol dimethacrylate, polypropylene glycol monoacrylate, polypropylene

glycol monomethacrylate, polypropylene glycol diacrylate, polypropylene glycol dimethacrylate, propane diol monoacrylate, propane diol monomethacrylate, butane diol monoacrylate, butane diol monomethacrylate, butane diol diacrylate, butane diol dimethacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl crotonate, monoglycidyl itaconate, monoglycidyl maleate, monoglycidyl fumarate, diglycidyl itaconate, beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl acrylate, mono-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl itaconate, di-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl itaconate, allyl acrylate, allyl methacrylate, N,N'-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic chloride, methacrylic chloride, crotonic chloride, itaconic chloride, acrolein, methacrolein, crotonic aldehyde, itaconic aldehyde, acrylonitrile, methacrylonitrile, crotonic nitrile, itaconic nitrile, acrylamide, N-methylacrylamide, methacrylamide, N-methylmethacrylamide, crotonic amide, itaconic diamide, monoamide-monoester of itaconic acid, monoamide of itaconic acid, maleic amide, fumaric amide, N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, -methylolcrotonamide, N-methylolitaconamide, N,N'-dimethylolitaconamide, -methhhyolmaleamide, N-methylolfumaramide, N-methylmethyloacrylamide, -methylmethyolmethacrylamide, N-methylmethyolcrotonamideN-methylmethyolitaconamide, N,N'-dimethylmethyol itaconic diamide, N-methylmethyolmaleamide,

-methylmethylolefumariamide, N-ethylmethyloleacrylamide, N-ethylmethylolethacrylamide, N,N'-diethylmethyloleitaconic diamide, N-ethylmethyloleitaconic monoamide,
 -propylmethyloleacrylamide, N-propylmethylolethacrylamide, -propylmethylolethacrylamide, N-propylmethyloleitaconamide, N-butylmethyloleacrylamide, N-butylmethylolethacrylamide,
 -butylmethylolecrotonamide, N-butylmethyloleitaconic monoamide, N,N'-dibutylmethyloleitaconic diamide, N-butylmethylolemaeamide, N-butylmethylolefumariamide, N-sulfomethylacrylamide,
 -sulfomethylmethacrylamide, N-sulfomethylcrotonamide, N-sulfomethylitaconic monoamide, N,N'-disulfomethylitaconic diamide, N-sulfomethylmaeamide, N-sulfomethylfumariamide, N,N'-methylene bisacrylamide, N,N'-methylene bismethacrylamide,
 acrylic azide, methacrylic azide, crotonic azide, itaconic azide, acrylic ethylene imide, methacrylic ethylene imide, crotonic ethylene imide, itaconic ethylene imide, N-sulfoethylacrylimide, N-sulfoethyl methacrylate, N-sulfoethyl crotonic amide, N-sulfoethylitaconic imide, N-carboxyethylene acrylimide,
 -carboxyethylene crotonic imide, N-sulfoethylitaconic imide, N-carboxyethylene acrylimide, -carboxyethylene methacrylimide, N-carboxyethylene crotonic amide, N-carboxyethylene itaconic imide,
 vinyl isocyanate, propenyl isocyanate, vinyl urea, propenyl urea, vinylphenyl urethane, propenylphenyl urethane, vinylethylene urea, propenylethylene urea, 4,6-dichloro-2-vinyl-s-triazine, 4-

chloro-6-amino-2-vinyl-s-triazine, 4,6-diamino-2-vinyl-s-
 triazine, 4,6-diethylene imino-2-vinyl-s-triazine, N-
 methylolvinyl urea, N,N-dimethylolvinyl urea, N-methylolpropenyl
 urea, N,N-dimethylolpropenyl urea, N,N'-dimethylol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-tetramethylol-4,6-diamino-2-vinyl-s-
 triazine, N-methylmethyhlolvinyl urea, N,N-dimethylmethyhlolvinyl
 urea, N-methylmethyolpropenyl urea, N,N-dimethylmethyolpropenyl
 urea, N,N'-dimethylmethyol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine,
 N,N,N',N'-tetramethylmethyol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-
 ethylmethyolvinyl urea, N,N-diethylmethyolvinyl urea, N-
 ethylmethyolpropenyl urea, N,N-diethylmethyolpropenyl urea,
 N,N'-diethylmethyol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-
 tetraethylmethyol-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-
 propylmethyolvinyl urea, N,N'-dipropylmethyol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N-butylmethyolvinyl urea, N,N-
 dibutylmethyolvinyl urea, N-butylmethyolpropenyl urea, N,N-
 dibutylmethyolpropenyl urea, N,N'-dibutylmethyol-4,6-diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-tetrabutylmethyol-4,6-Diamino-2-
 vinyl-s-triazine, N-sulfomethylvinyl urea, N,N-disulfomethylvinyl
 urea, N-sulfomethylpropenyl urea, N,N-disulfomethylpropenyl urea,
 N,N-disulfomethyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N,N,N',N'-
 tetrasulfomethyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine,
 -;sulfoethylvinyl urea, N-sulfoethylpropenyl urea, N,N'-
 disulfoethyl-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, N-carboxyethylene

vinyl urea, N-carboxyethylene propenyl urea, N,N'-carboxyethylene-4,6-diamino-2-vinyl-s-triazine, allyl acetate, allylmethyl ether, allylbutyl ether, allylglycidic ether, allyl-beta-hydroxy-gamma-chloro-n-propyl ether, butadiene, isoprene, chloroprene, vinyl dimethylamide, vinyl diethylamine, vinyl carbazone, -vinyl-succinimide, -vinylphthalimide, -vinyl-caprolactam, -vinyl-pyrrolidone, 2-vinyl-5-methyl-pyridine, vinylsulfonic acid and similar compounds and one co-polymerizes the said coupling agent compound and the said monomer to form a polymer linked to a coupling agent capable of coupling with a diazonium salt;

3. One couples the polymer linked to a coupling agent with a diazonium compound to form a polymer linked to a chromogen;

4. The sulfonated addition polymerizable coupling agent is a sulfonated 2-hydroxy-naphthoic arylamide that is polymerizable by addition, a sulfonated 1-amyl-5-pyrazolone that is polymerizable by addition, a sulfonated acetoacetic arylamide polymerizable by addition or a sulfonated naphthol-1 polymerizable by addition;

5. The coupling agent is selected in the group formed by (3'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (4'-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (5'-acrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphthoic, (4'-acrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphthoic, (3'-methacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (3'-methacrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (4'-methacrylamido)-

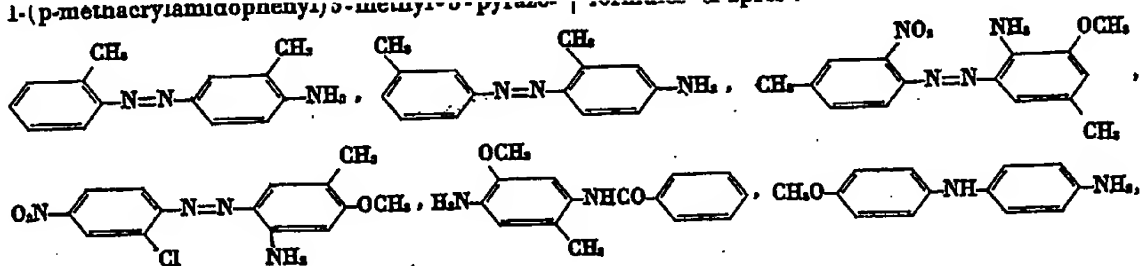
2'-chloro)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (5'-methacrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphthoic, and (4'-methacrylamido)-O-toluidide 2-hydroxynaphthoic, (3'-itaconomonoamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (4'-maleomonoamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, [3'-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-amino]-anilide 2-hydroxynaphthoic, [4'-(gamma-acryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)-oxy]-O-toluidide 2-hydroxynaphthoic, [3'-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)oxy]-anilide 2-hydroxynaphthoic, (3'-vinylsulfonamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, (4'-vinyl)-anilide 2-hydroxynaphthoic, 1-(m-acrylamidophenyl)3-methyl-5-pyrazolone, 1-(p-methacrylamidophenyl)3-methyl-5-pyrazolone, 1-(p-itaconomoniamidophenyl)3-methyl-5-pyrazolone, (3'-acrylamido)-anilide acetoacetic, acetoacetic (4'-acrylamido)-anilide, 4-acetoacetic Amido-N-(methacryloyl)phthalimide, acetoacetic [m-(gamma-methacryloyloxy-beta-hydroxy-n-propyl)oxy]-anilide, 5-methacrylamido-naphthol-1, 7-methacrylamido-naphthol-2, sulfonated (3'-methyl-5-acrylamido)-anilide 2-hydroxynaphthoic, 1-(O-sulfo-p-acrylamidophenyl)-3-pyrazole, sulfonated acetoacetic (4'-acrylamido)anilide or 2-sulfo-6-acrylamido-naphthol-1.

6. The polymer linked to a coupling agent is capable of reticulating with the formation of a high polymer and of bonding with a functional radical of a material colored by this polymer;

7. The polymer linked to a coupling agent contains a radical selected in the group formed by the radicals methylo1, alkylmethylo1, sulfomethyl, epoxy, chlorohyddrin, ethylene imine, -sulfoethylene imide, ethylene urea, N-sulfo-ethyl urea, acid chloride, triazine chloride, ketene, aldehyde, vinyl, isocyanate, acid azide, phenyl urethane, hydroxy, mercapto, amino, imino, carbonyl, carboxamide, sulfonamide, urea, ureido, urethane, or nitrile;

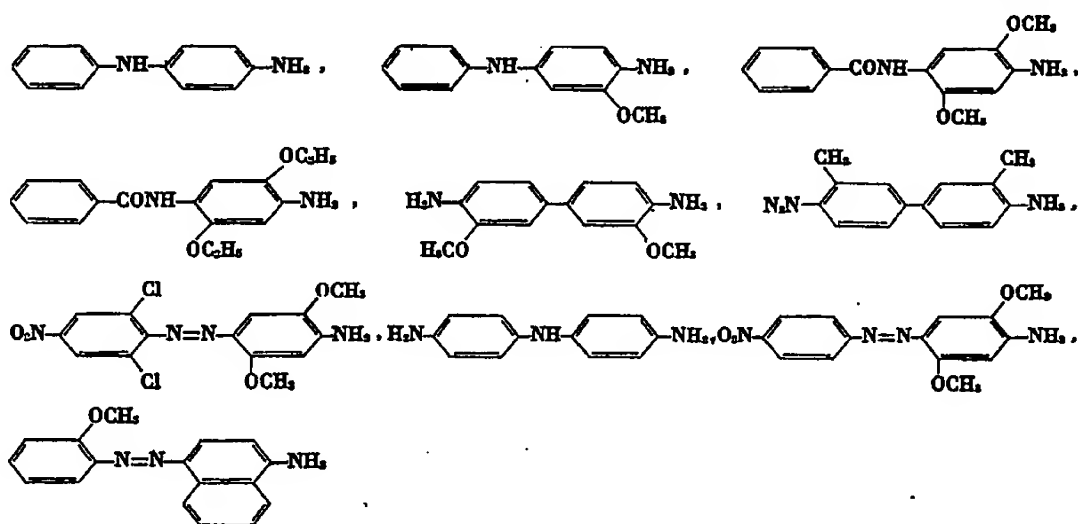
8. The diazonium compound is obtained by diazotation of an amino compound selected in the group formed by o-chloraniline, m-chloraniline, o-nitraniline, m-nitraniline, 5-amino-1,3-bistrifluoro-methylbenzene, o-(phenylfulfonyl)-aniline, 4-chloro-3-aminotrifluoromethyl-aniline, 2,5-dichloroaniline, p-nitro-o-toluidine, p-nitro-o-Anisidine, 6-chloro-2-toluidine, 4-benzylsulfonyl-o-anisidine, 5-chloro-2-amino-1-trifluoro-methylbenzene, beta-naphthylamine, p-chloro-o-nitraniline, p-nitraniline, m-nitro-p-toluidine, 5-nitro-o-anisidine, o-anisidine-4-sulfo-n-butyl amide, o-anisidine-4-sulfodiethylamide, 4-ethylsulfonyl-o-anisidine, 6-benzamido-m-4-xylylidine, 2-aminodiphenyl, 4-chloro-2-aminodiphenylether, 4,4'-dichloro-2-aminodiphenylether, gamma-aminoanthraquinone, m-nitro-p-anisidine, 4-amino-2,5-dimethoxybenzonitrile, gamma-naphthylamine, 4-chloro-6-benzamido-m-anisidine, benzidine, 2,6-dichloro-p-phenylene diamine, and the compounds with the following formulas:

1-(p-methacrylamidophenyl)-5-methyl-3-pyrazolyl



— 35 —

[1.523.820]



B. A process for coloring articles by the help of a coloring agent, the process characterized in that one uses as the coloring agent the polymer linked to a coupling agent or the polymer linked to a chromogen obtained by the procedure mentioned earlier in A.

C. The articles colored by the process defined earlier in B as new kinds of articles.